PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21 — 1. November 1928 — Redaktionsschluß für Nr. 23 am 15. November 1928. — 29. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

S. Rosenblum, Geschwindigkeitsverluste der α-Strahlen beim Durchgang durch Metallfolien. S. 737.

A. Maior, Wärmetönung im Gravitationsfelde. S. 739.

W. J. Baranow u. E. S. Stschepotjewa, Über die Anwendung des Ebertschen Ionenzählers zur Bestimmung der Zahl und der Beweglichkeit der kleinen Ionen in der Atmosphäre. S. 741.

Vorträge und Diskussionen von der 90. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg vom 16.–22. September 1928.

Referate zur Struktur der elektrolytischen Lösungen:

A) M. Wien, Über die Abweichungen der Elektrolyte vom Ohmschen Gesetz. S. 751.

B) Georg Joos, Die theoretische Deutung von Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit. S. 755.

C) E. Lange, Neue thermochemische und refraktometrische Untersuchungen auf dem Gebiete der starken Elektrolyte. S. 760.

J. Malsch, Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken. II. S. 770.

A. Nikuradse, Elektrizitätsleitung und Entladung in dielektrischen Flüssigkeiten. S. 778.

Besprechungen:

J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur. S. 781.

R. Haußner, Analytische Geometrie der Ebene. S. 782.

K. Knopp, Aufgabensammlung zur Funktionentheorie. 2. Teil. S. 782.

H. Semiller, Vorschule der Chemie und Mineralogie. 6. Aufl. S. 782.

A. Nádai, Der bildsame Zustand der Werkstoffe. S. 782.

H. Koschmieder, Methoden und Ergebnisse definierter Luftdruckmessungen. S. 783.

L. Dede, Komplexchemie. Einführung in die Chemie der komplexen Verbindungen. S. 783.

C. Dorno, Grundzüge des Klimas von Muottas-Muraigl (Oberengadin). S. 784.

R. C. Tolman, Statistical Mechanics with applications to Physics and Chemistry. S. 784.

J. Chazy, La théorie de la relativité et la mécanique céleste. Tome I. S. 785.

R. v. Mises, Fluglehre. 3. Aufl. S. 785.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1928/29. S. 786.

Berichtigung. S. 792.

Personalien. S. 792.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Geschwindigkeitsverluste der α-Strahlen beim Durchgang durch Metallfolien.

Von S. Rosenblum.

In dieser Zeitschrift **29**, 153, 1928 hat K. W. F. Kohlrausch in seinem Artikel „Studien zur radioaktiven Strahlung" gezeigt, wie man die Bohrschen Vorstellungen über die Wechselwirkung von bewegten geladenen Teilchen und von Atomen als ordnendes Prinzip der an α und β Partikeln gesammelten Erfahrungstatsachen heranziehen könnte.

Anschließend an diesen Artikel möchte ich nun kurz über Resultate von Versuchen berichten, die ich seit einigen Jahren im „Institut du Radium" in Paris unternommen habe, um die Verzögerung, die homogene Strahlenbündel beim Durchgang durch verschiedene Metalle erleiden, quantitativ festzustellen.

Die Geschwindigkeit der α-Strahlen vor und nach dem Durchqueren der Metallfolie wird mittels der bekannten magnetischen Methode im Vakuum durch Photographie festgestellt. Es ist im großen und ganzen dieselbe Methode, die Rutherford[1]) anwandte, als er als erster die Verlangsamung der Strahlen durch dünne Aluminiumblättchen beobachtete.

Einige technische Verbesserungen der Apparatur konnten vorgenommen werden; was die Einzelheiten betrifft, sei auf meine demnächst in den „Annales de Physique" erscheinende Arbeit verwiesen, wo auch die numerischen Tabellen zu finden sind[2]).

In einer früheren Arbeit[3]) konnte ich zeigen, daß meine Versuchsergebnisse durch die folgende Formel wiedergegeben werden können:

$$X = K\,(u - u^2 + 0{,}355\,u^3).$$

wo X das Gewicht der Folie in mg/cm², $u = \frac{V_0 - V}{V_0}$, V_0 die Anfangsgeschwindigkeit der α-Strahlen von ThC′ und V die Geschwindig-

1) Rutherford, Phil. Mag. Vol. 12, p. 134. Marsden and Taylor, Proc. Roy. Soc. A **88**, 443, 1923.

2) Siehe auch Rosenblum: Thèses, Paris, Masson & Cie, 1928.

3) S. Rosenblum C. R. **185**, 851, 1927.

keit beim Verlassen der Folie ist. K ist eine charakteristische Konstante des Metalls.

Die folgende Tabelle gibt die Werte von K[1]).

Tabelle I.

Material	K
Li	27,7
Al	39,3
Fe	50,5
Ni	52,5
Cu	54,5
Zn	55,2
Mo	67,5
Pd	71,1
Ag	70,3
Cd	71,1
Sn	72,9
Pt	99,0
Au	98,0
Pb	98,5

Die Formel (1) läßt sich im Bereich, wo experimentelle Ergebnisse vorliegen, durch die unendliche Reihe

$$X = K\left(u - u^2 + \frac{1}{2}u^3 - \frac{1}{3}u^4 \ldots\right) \quad (2)$$

wiedergeben, woraus

$$X = Ku\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \frac{u^n}{n}\right] \quad (3)$$

und endlich

$$X = Ku\,[1 - \log(1+u)]; \quad (4)$$

indem wir V wieder einführen, wird

$$X = K\left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\left[1 - \log\left(2 - \frac{V}{V_0}\right)\right]. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck für X hat ein Maximum bei $V/V_0 = 0{,}24$, was darauf hinzuweisen scheint, daß für kleinere Geschwindigkeiten das einfache Gesetz (5) seine Gültigkeit verliert.

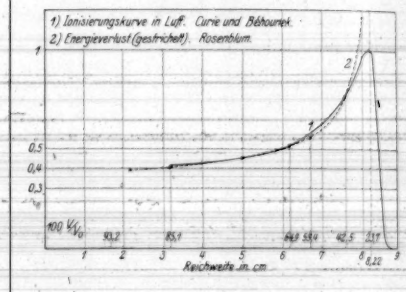
Aus (5) findet man

$$-\frac{dE}{dX} = \frac{m V_0^2 V}{K V^0} \frac{1}{2 - \frac{V}{V_0} - \log\left(2 - \frac{V}{V_0}\right)} \quad (6)$$

als Ausdruck für den Energieverlust der Strahlen längs ihrer Bahn.

Wir wollen die aus (6) sich ergebende Kurve des Energieverlustes als Funktion von V/V_0 mit der Braggschen Ionisationskurve vergleichen, die bekanntlich die Ionisierungsintensität der α-Strahlen längs ihrer Bahn in Luft wiedergibt. Die Geschwindigkeiten V/V_0 der α-Strahlen an den verschiedenen Punkten der Ionisierungskurve sind nach den direkten Messungen von Briggs[1]) eingesetzt.

Die Ionisierungskurve ist die von Curie-Béhounek[2]); um den Vergleich anschaulicher zu gestalten, haben wir einen willkürlichen Punkt der beiden Kurven zusammenfallen lassen. Es ist bemerkenswert, daß die Maxima der beiden Kurven zusammenfallen.



Aus Formel (5) erhält man für $\frac{V}{V_0} = w = 1$

$$-\frac{dw}{dX} = \frac{1}{K} \quad (7)$$

X ist in mg/cm² ausgedrückt, woraus für x in cm

$$\frac{dw}{dx} = \frac{1000\,D}{K}, \quad (8)$$

wo D die Dichte ist.

Nach Bohr-Kohlrausch hat man dann für unsere Konstante K

$$K = \frac{3000\,D}{C_1 S_\alpha^0}; \quad (9)$$

was die Bedeutung und die Zahlenwerte der hier vorkommenden Symbole anbelangt, sei auf den Artikel von Kohlrausch verwiesen.

Die folgende Tabelle ermöglicht den Vergleich zwischen Theorie und Experiment; man sieht, daß die Übereinstimmung besser ist für die kleineren Atomnummern[3]).

Nach Bohr ist die Abnahme der Geschwindigkeit der α- und β-Strahlen beim Durchgang durch materielle Schichten hauptsächlich durch die Ladung dieser Korpuskeln bedingt. Die

1) S. Rosenblum, C. R. **185**, 1275, 1927. — S. Rosenblum, C. R. **185**, 851, 1927.

1) Briggs, Proc. Roy. Soc. **114**, 313, 1927.

2) J. Curie et F. Béhounek, Journ. de Phys. **7**, 125, 1926.

3) Die hier berechneten Werte von K sind verschieden von denen, die Herr Kohlrausch in seiner Arbeit gibt. Ein dort vorkommender systematischer Rechenfehler (es wurde irrtümlich für V_0 die Geschwindigkeit der RaC'-α-Teilchen eingesetzt) ist hier im Einvernehmen mit dem Verfasser richtiggestellt.

Material	Li	Al	Fe	Ni	Cu	Pd	Ag	Cd	Sn	Pt	Au	Pb
Atomnummer N	3	13	26	28	29	46	47	48	50	78	79	82
$\frac{1}{N}\Sigma \log \nu$	37,75	39,53	40,37	40,44	50,52	41,18	41,22	42,25	41,30	41,89	41,94	41,93
S_0	4,86	3,08	2,23	2,14	2,09	1,43	1,39	1,36	1,31	0,72	0,70	0,68
K berechnet	32	46	64	66	71	109	112	116	122	235	242	252
K beobachtet	27,7	39,3	50,5	52,5	54,5	71,1	70,3	71,1	72,9	99	98	98,5

Bohrschen Gedankengänge sind im großen und ganzen im Einklang mit den experimentellen Tatsachen, zumindest was die Größenordnung anbelangt, und ich möchte nun einige Bemerkungen allgemeinen Charakters für den Fall von ungeladenen schnellbewegten Partikeln machen.

Bekanntlich hat E. Rutherford auf die Möglichkeit der Existenz sogenannter Neutronen hingewiesen, die als einer der Bausteine aller Materie anzusehen wären.

Ein Neutron hätte nach Rutherford ungefähr die Masse eines Wasserstoffatoms und unterscheidet sich von letzterem durch sein stark reduziertes Volumen[1]).

Die Verlangsamung solcher unendlich winziger bewegter neutraler Partikeln beim Durchqueren der Materie muß unverhältnismäßig geringer ausfallen als die von α- oder β-Strahlen und ihr Ionisierungsvermögen muß dementsprechend sehr klein sein. Es ist also die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß eine Neutronenstrahlung wohl existieren und sich doch unserer Beobachtung entziehen könnte.

In unmittelbarer Nähe der Kerne und Elektronen wären die Neutronen den Kräften der Polarisation unterworfen und dürften bei zentralen Stoß gegen einen Kern denselben deformieren.

Man könnte in einer solchen Strahlung kosmischer Natur die mögliche Ursache der Radioaktivität suchen. Man könnte ebenfalls an eine unbekannte Art von Radioaktivität denken, die von der Aussendung schnellbewegter Neutronen begleitet wäre und die eine allgemeine Eigenschaft der Materie wäre.

Da die eventuelle Aussendung von Neutronen die Masse der schwereren Atome wenig ändert und ihre Atomnummer unberührt läßt, so könnte sie wohl der Beobachtung entgehen. Wir bemerken, daß eine Neutronenemission im Laufe der Zeiten das Mengenverhältnis der Isotopen eines gegebenen Metalls zugunsten der niederen Isotopen verschieben dürfte.

Paris, Institut du Radium 1928.

(Eingegangen 26. September 1928.)

1) Kirsch und Pettersson, Atomzertrümmerung. Wien 1925.

Wärmetönung im Gravitationsfelde.

Von A. Maior.

Im folgenden machen wir die Annahme, daß die Masse M eines Körpers, bei einer beliebigen Temperatur T, aus zwei Summanden besteht: die Masse M_0 beim absoluten Nullpunkt gemessen und die Masse M_T, welche durch die, von der Temperatur abhängigen, innere Energie U bedingt ist, so daß wir

$$M = M_0 + M_T = M_0 + \frac{U}{c^2} \qquad (1)$$

haben.

Wir wenden hier das Prinzip von der Äquivalenz von Masse und Energie an, ein Prinzip, welches in den einschlägigen Arbeiten von Bucherer[1]), Temple[2]), und Laschkarew[3]), in ihren Untersuchungen über Gravitationsprobleme mit Erfolg benützt wurde.

Aus (1) folgt

$$\frac{dM}{dT} = \frac{1}{c^2}\frac{dU}{dT} = \frac{C_v}{c^2}; \qquad (2)$$

die Abhängigkeit der Masse von der Temperatur ist also, proportional der Atomwärme C_v.

Den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen bildet die folgende Gleichung der Thermodynamik bzw. Energetik:

$$-\left|\frac{\partial p}{\partial T}\right|_r = \left|\frac{\partial S}{\partial r}\right|_T, \qquad (3)$$

wo p das Gewicht des Körpers, r die Entfernung vom Anziehungszentrum und S die Entropie bedeutet.

Aus (3) kann, wenn das Gewicht des Körpers als Funktion der Temperatur gegeben ist, die Entropieänderung bzw. die Wärmeabsorption oder Emission des Körpers, bei konstanter Temperatur, und bei gegebener Niveauänderung berechnet werden.

1) A. H. Bucherer, Die Planetenbewegung auf Grund der Quantentheorie. Leipzig 1923.

2) G. Temple, Proc. Phys. Soc. London XXXVII, 209, 1925 und ebenda XXXVIII, 337, 1926.

3) W. Laschkarew, Zeitschr. f. Physik **44**, 361, 1927.

Wir nehmen einen Körper von der Masse m, welcher von einem größeren Zentralkörper M in der Entfernung r angezogen wird, so daß wir

$$\left.\begin{aligned} m &= m_0 + \frac{u}{c^2} \\ \text{und} \qquad M &= M_0 + \frac{U}{c^2} \end{aligned}\right| \qquad (4)$$

haben.

Die Kraft, welche auf den Körper m wirkt, ist:

$$p = -\gamma \frac{Mm}{r^2}$$

oder:

$$p = -\gamma \frac{M_0 m_0 + \frac{1}{c^2}(m_0 U + M_0 u)}{r^2};$$

hier wird das Glied mit c^4 im Nenner vernachlässigt, und wir haben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_r = -\gamma \frac{m_0 \frac{\partial U}{\partial T} + M_0 \frac{\partial u}{\partial T}}{c^2 r^2} = -\gamma \frac{m_0 C_v + M_0 c_v}{c^2 r^2}.$$

Auf Grund von (3) haben wir dann

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)_T = \gamma \frac{m_0 C_v + M_0 c_v}{c^2 r^2}$$

oder

$$S_1 - S_0 = \frac{V_1 - V_0}{c^2}\left(\frac{C_v}{M_0} + \frac{c_v}{m_0}\right), \qquad (5)$$

wo V das gegenseitige Potential ist.

Formel (5) gibt die betreffende Wärmeabsorption bzw. Emission des Systems an, welche bei konstanter Temperatur und bei gegebener Änderung des gegenseitigen Potentials stattfindet.

Im Falle größerer Himmelskörper dürfte diese Wärmetönung nicht ganz vernachlässigbar sein. Es kann auch gezeigt werden, unter Annahme einer Nullpunktsenergie im Sinne Nernsts[1]), daß jegliche Geschwindigkeitsänderung einer in einem gegebenen statischen Gravitationsfelde befindlichen Masse auch mit einer Wärmetönung verbunden ist.

Nach Nernst erhält man für ein System von N monochromatischen Resonatoren, — wenn es an einem Punkt des Schwerefeldes gelangt, wo es beim freien Fall die lebendige Kraft $\frac{M}{2}v^2$ erreicht haben würde, — für die innere Energie den Ausdruck

$$2U' = M(c^2 - v^2) + N\frac{h\nu'}{e^{\frac{h\nu'}{kT}} - 1} \qquad (6)$$

ν' bezieht sich auf den gegebenen Punkt im Schwerefeld, während sich ν auf das in Ruhe und außerhalb des Schwerefeldes befindliche System bezieht. Zwischen den Werten ν und ν' besteht die Nernstsche Beziehung[1]):

$$\frac{\nu - \nu'}{\nu} = \left(\frac{v}{c}\right)^2. \qquad (7)$$

Nun wenden wir folgende Gleichung an

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T, \qquad (8)$$

die besagt, daß wenn die Bewegungsgröße $\mu = mv$ bei konstanter Geschwindigkeit mit der Temperatur variiert, so ist die Entropie, bei konstanter Temperatur, ebenfalls eine Funktion der Geschwindigkeit.

Wenn wir nur die von der Temperatur abhängige Masse in Betracht nehmen, so ist

$$\mu = mv = \frac{Nv}{2c^2}\frac{h\nu'}{e^{\frac{h\nu'}{kT}} - 1}. \qquad (9)$$

Aus (9) haben wir:

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{Nh^2}{2kc^2T^2}\frac{v\nu'^2 \cdot e^{\frac{h\nu'}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu'}{kT}} - 1\right)^2};$$

mit diesem Wert haben wir dann aus (8)

$$S = \frac{Nh^2}{2kc^2T^2}\int \frac{v \cdot \nu'^2 \cdot e^{\frac{h\nu'}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu'}{kT}} - 1\right)^2} dv. \qquad (10)$$

Wir führen die Hilfsvariable

$$\frac{h\nu'}{kT} = x \qquad (11)$$

ein, und haben mit (7)

$$v \cdot dv = -\frac{c^2}{2\nu} d\nu' = -\frac{kTc^2}{2h\nu} dx \qquad (12)$$

mit (11) und (12) erhält das Integral (10) die Form

$$S = -\frac{NTk^2}{4h\nu}\int \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \qquad (13)$$

da nun wegen der sehr hohen Frequenz der Nullpunktsstrahlung (1), im Nenner des obigen Integrals die 1 gegen

$$e^x = e^{\frac{h\nu'}{kT}}$$

zu vernachlässigen ist, erhalten wir

1) W. Nernst, Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. S. 83, 1916.

1) Siehe Nernst, l. c.

$$S = -\frac{NTk^2}{4h\nu}\int x^2 e^{-x}\cdot dx = \frac{NTk^2}{4h\nu}\,\frac{x^2+2x+2}{e^x} + C.$$

Wir haben aus (7)

$$\nu' = \nu\left[1-\left(\frac{v}{c}\right)^2\right]$$

und

$$x = \frac{h\nu}{kT}\left[1-\left(\frac{v}{c}\right)^2\right]$$

und da $x^2+2x+2 = (x+1)^2+1$ ist, erhalten wir schließlich:

$$S = \frac{NTk^2}{4h\nu}\,e^{-\frac{\nu h}{kT}\left[1-\left(\frac{v}{c}\right)^2\right]}\left\{\left[1+\frac{h\nu}{kT}\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\right]^2+1\right\}+C.$$

Wenn wir die Größe $1-\frac{v^2}{c^2} = \alpha$ bezeichnen und die eingeklammerte Größe mit $P(\alpha)$, so haben wir, als Maß der Wärmetönung, — bei konstanter Temperatur, — während der Körper von der Geschwindigkeit Null die Geschwindigkeit v erreicht — die Größe

$$S - S_0 = \frac{NTk^2}{4h\nu}\,e^{-\frac{h\nu}{kT}}\left|e^{\frac{h\nu}{kT}(1-\alpha)}P(\alpha) - P(1)\right|. \qquad (14)$$

Aus (14) ist zu ersehen, daß die Wärmetönung, welche bei Änderung der Geschwindigkeit eintritt, in engem Zusammenhang mit der Lorentz-Kontraktion ist.

Die oben erhaltenen Resultate sprechen dafür, daß im Inneren von Himmelskörpern größerer Masse, zwischen Schichten konstanter Temperatur und der übrigen Umgebung, ein beständiger Wärmeaustausch besteht, welcher — von anderen Umständen abgesehen — auch durch die Exzentrizität der Bahn und durch die Geschwindigkeitsänderung bzw. Beschleunigung derselben gegeben ist.

(Eingegangen 4. August 1928.)

Über die Anwendung des Ebertschen Ionenzählers zur Bestimmung der Zahl und der Beweglichkeit der kleinen Ionen in der Atmosphäre.

Von W. J. Baranow und E. S. Stschepotjewa.

Der meistverbreitete Apparat zur Messung der Ionisation der atmosphärischen Luft, namentlich für Feldarbeit, ist der Ebertsche Ionenzähler[1]). Es war lange Zeit die Meinung herrschend, daß dieser Apparat ausschließlich die leichtbeweglichen Ionen registriert, während die schwerbeweglichen (großen) Ionen seine Angaben nicht merklich beeinflussen[2]). Obgleich eine Reihe von Autoren darauf hingewiesen hatte, daß die Angaben des Ionenzählers von der Anwesenheit von Ionen mittlerer und kleiner Beweglichkeit merklich beeinflußt werden[3]), wurde nur in der allerletzten Zeit allgemein angenommen, daß alle Ionenzahlen, die in gewohnter Weise mit dem Ebertschen Aspirationsapparate gewonnen wurden, wegen der a priori unbekannten Wirkung der schwerbeweglichen Ionen, zweifelhaft seien[1]).

Man findet aber in der vorhandenen Literatur keine ausreichenden Angaben über Methoden, mit denen man bei der Arbeit mit dem gewöhnlichen Ebertschen Apparate im Felde den Einfluß schwerbeweglicher Ionen ausschließen könnte, und die Beobachter ziehen diesen Einfluß nicht immer in gebührender Weise in Betracht.

Deswegen halten wir es nicht für überflüssig, hier die Methode, die wir zur Ausschließung des Einflusses schwerbeweglicher Ionen auf die Messungen mit dem Ebertschen Apparate anwenden, kurz zu beschreiben[2]).

Den Ionenzähler, dessen Konstruktion als bekannt vorausgesetzt wird, kann man näherungsweise als einen zylindrischen Kondensator betrachten, durch welchen mit konstanter Geschwindigkeit Luft aspiriert wird. Falls in der aspirierten Luft Ionen nur einer Geschwindigkeit

1) H. Ebert, Physik. Zeitschr. **2**, 662, 1901; Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 34, 1905.

2) A. Gockel, Die Luftelektrizität (Leipzig 1908), S. 30; H. Mache und E. v. Schweidler, Die atmosphärische Elektrizität (Braunschweig 1909), S. 98.

3) J. A. Pollock, Le Radium **6**, 129, 1909; A. Daunderer, Physik. Zeitschr. **10**, 113, 1909; A. Gockel, Neue Denkschr. d. Schweiz. Naturf. Ges.

1) E. Mathias, Traité d'électricité atmosphérique et tellurique (Paris 1924), p. 134; B. Chauveau, Électricité atmosphérique (Paris 1924), 3me fasc., p. 90; V. F. Heß, Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen (Braunschweig 1926), S. 35—36.

2) W. Baranow, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft **57**, 151, 1925.

enthalten sind, so wird im geladenen Kondensator, wie bekannt[1]), ein elektrischer Strom fließen, der „Ohmscher Strom" bleiben wird solange

$$V < \frac{w}{4\pi U C_1}$$

gilt, wo V = Potentialdifferenz der Belegungen des Kondensators in Volt ist, w = Volumgeschwindigkeit der aspirierten Luft in cm³/sec, C_1 = elektrische Kapazität der inneren Elektrode, U = Beweglichkeit der Ionen in cm/sec : Volt/cm. Dieser Strom ist von w unabhängig; er ist proportional V und gleich:

$$J_1 = 4\pi C_1 V n U \varepsilon,$$

wo n = Zahl der Ionen in 1 cm³ der aspirierten Luft ist, ε = Ladung eines Ions.

Wenn die Bedingung gilt:

$$V \geq \frac{w}{4\pi U C_1},$$

tritt im Kondensator ein „Sättigungsstrom" auf, der unabhängig von v und proportional w ist.

$$J_2 = w n \varepsilon.$$

Falls in der durch den Ebertschen Apparat aspirierten Luft Ionen von verschiedener Beweglichkeit vorhanden sind, kann man die Zahl und die Beweglichkeit der Ionen verschiedener Gruppen oder Beweglichkeitsintervalle durch die Buchstaben n und U mit respektiven Indexen[2]) bezeichnen und den summarischen Strom im Ebertschen Apparate, wie folgend ausdrücken:

$$J = w\varepsilon \sum_{U_i > U_0} n_i + 4\pi C_1 V \varepsilon \sum_{U_j < U_0} n_j U_j \qquad (1)$$

wo $U_0 = \frac{w}{4\pi C_1 V}$ und die Summation sich auf alle Ionen erstreckt; v das mittlere Potential der inneren Elektrode für die Versuchszeit (das äußere Rohr ist zur Erde abgeleitet).

Indem man die Zahl der Ionen aus dem Ausdruck

$$n = \frac{J}{\varepsilon w}$$

berechnet, sagt man oft, daß dies die Zahl der Ionen ist, die durch den Apparat von Ebert vollständig aufgefangen sind. In Wirklichkeit differiert diese Größe von der wirklichen Zahl der Ionen mit Beweglichkeiten $U > U_0$ um die Größe

$$\frac{4\pi C_1 V \sum_{U_j < U_0} n_j U_j}{w}.$$

Dieser Fehler ist sowohl durch die Konstanten des Apparats (c_1, v, w), als auch durch die Verteilung der Ionen nach Beweglichkeiten bedingt. Daraus folgt, daß die Angabe einer Reihe von Autoren, daß bei gleichen Arbeitsbedingungen (c_1, v, w) und nach der gewöhnlichen Formel bearbeitet, die mit dem Ebertschen Apparate erhaltenen Zahlen unter sich vergleichbar sind, als unrichtig zu betrachten ist. Es können in der Tat bei verschiedener Verteilung der Ionen nach den Beweglichkeiten gleiche Resultate völlig verschiedenen Zuständen der Luftionisation entsprechen und umgekehrt.

Mit dem Ebertschen Zähler und einem Elektrometer von Wulf gewöhnlicher Empfindlichkeit läßt sich unter den Bedingungen der Feldarbeit einigermaßen zuverlässig nur die Zahl der leichtbeweglichen Ionen bestimmen[1]). Wir nehmen deshalb an, daß in der Luft nur zwei scharf unterschiedene Gruppen von Ionen enthalten sind: die leichtbeweglichen Ionen mit der Beweglichkeit von der Größenordnung 1 cm/sec : Volt/cm (ihre Zahl bezeichnen wir durch n) und alle anderen Ionen mit der Beweglichkeit kleiner als 0,1 cm/sec, die wir zu den schwerbeweglichen Ionen zählen.

Zu Vereinfachung der Formeln bezeichnen wir den Ausdruck $\sum_{U_j < 0,1} n_j U_j \varepsilon$ durch A („die Leitfähigkeit der großen Ionen"). Die Gleichung (1) erscheint dann als:

$$J = \varepsilon w n + 4\pi c v A \qquad (2)$$

Graphisch wird die Abhängigkeit des J von v durch die Linie OCB (Fig. 1) vorgestellt[2]).

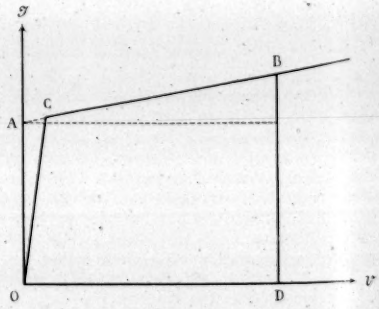


Fig. 1.

Es ist leicht zu sehen, daß

$$n = \frac{OA}{\varepsilon w}$$

1) Siehe z. B. V. Heß, loc. cit. S. 22 ff.

2) A. Daunderer, Physik. Zeitschr. **10**, 113, 1909; A. Gockel, loc. cit. S. 13.

1) Über die Bestimmung der anderen Ionengruppen mit dem Ebertschen Ionenzähler siehe: A. Gockel, loc. cit. S. 31; W. Baranow, loc. cit. S. 165.

2) Vgl. A. Gockel, loc. cit.

während man gewöhnlich die Zahl der Ionen fälschlich als $\frac{BD}{\varepsilon w}$ bezeichnet.

Mit einem Ebertschen Zähler gewöhnlicher Konstruktion lassen sich Punkte nur im Bezirke CB erhalten, weil das Grenzpotential für das Auffangen aller schnellen Ionen weniger als 20 Volt beträgt und in diesem Bezirk das Elektrometer nicht empfindlich genug ist. Übrigens hat A. Gockel auch den Anfangsteil der Kurve erhalten, indem er ein Elektrometer mit Hilfskondensator benutzte[1]). Ein Ionenzähler mit einem empfindlichen Elektrometer ausgerüstet[2]) erlaubt die Wirkung von Ionen verschiedener Gruppen noch genauer zu ermitteln.

Wir wollen hier die Verwendung des gewöhnlichen Ebertschen Apparates als des meist gebrauchten besprechen.

Um den Einfluß schwerbeweglicher Ionen auszuschalten, kann man drei Methoden der Anwendung des gewöhnlichen Ebertschen Zählers vorschlagen.

I. Um den Einfluß langsamer Ionen zu konstatieren, genügt es, zwei Stromstärkemessungen mit verschiedenen Ladungen des Elektrometers und mit konstanter Luftgeschwindigkeit nacheinander auszuführen. Nehmen wir an, daß der Ionisationszustand der Luft während der Versuchszeit sich nicht geändert hat, so haben wir

$$J_1 = n\varepsilon w + 4\pi C V_1 A$$
$$J_2 = n\varepsilon w + 4\pi C V_2 A,$$

woraus folgt

$$n = \frac{1}{\varepsilon w}\left[J_1 - \frac{V_1 (J_2 - J_1)}{V_2 - V_1}\right];$$

$$A = \frac{J_2 - J_1}{4\pi C (V_2 - V_1)}.$$

Außer der Veränderung der Ionisation der Luft während der Versuchszeit wird die Zuverlässigkeit der Resultate noch dadurch vermindert, daß wir die Kreuzungsstelle der Ordinatenachse mit einer Geraden suchen, die durch zwei verhältnismäßig nahe Punkte bestimmt wird (wegen der Grenzen der Empfindlichkeit des Elektrometers) (Fig. 1). Ein Fehler bei der Bestimmung eines jeden dieser Punkte wird das Resultat stark beeinflussen.

II. Viel zuverlässiger ist die zweite Methode, die ebenfalls zwei einander folgende Messungen erfordert. Es wird dabei ein Hilfskondensator benutzt, der als Ionengeschwindigkeitsmesser nach der Macheschen Methode dient.

Bei der ersten Messung wird der Kondensator nach Mache nicht geladen. Es sei die Stromstärke J_1. Bei der zweiten Messung wird der Kondensator bis zum Potentiale V_0 geladen, das für das Auffangen aller leichtbeweglichen Ionen genügt. Es sei die Stromstärke J_2.

Es ist leicht einzusehen, daß die korrigierte Zahl der leichtbeweglichen Ionen

$$n = \frac{J_1 - J_2}{\varepsilon w}$$

ist wobei n die Anzahl aller Ionen ist, die eine Beweglichkeit größer als

$$U_0 = \frac{w}{4\pi C' V_0}$$

haben, wo C' die Kapazität des Kondensators nach Mache ist.

Die Leitfähigkeit für die langsamen Ionen

$$A = \frac{J_2}{4\pi C V},$$

wo C die Kapazität des Grundkondensators des Ebertschen Apparates, V — das Potential bis zu welchem er bei der Messung geladen wurde.

Bei guter Isolation des Macheschen Kondensators kann man ohne eine Hilfsbatterie auskommen, indem man ihn mit derselben Elektrizitätsquelle (z. B. einer Zambonisäule) ladet, die für den Ionenzähler benutzt wird[1]). Während der Versuchszeit fällt das Potential des Macheschen Kondensators praktisch sehr wenig. Diese Methode hat vor der ersten den Vorzug, daß hier die Korrektion für den Einfluß der großen Ionen unmittelbar bestimmt wird.

Die Möglichkeit eines Fehlers infolge der Veränderung der Ionisation während der Versuchszeit bleibt bestehen, da die zwei Messungen nacheinander ausgeführt werden.

III. Die zuverlässigsten Resultate können erhalten werden, wenn man den Apparat von Ebert mit einem Elektrometer vervollständigt nach dem Schema des Apparates von Ebert-Gerdien für die Bestimmung der Ionenbeweglichkeit[2]). Der Apparat besteht aus zwei nacheinander geschaltenen Kondensatoren mit Elektrometern. Die Messungen werden folgenderweise ausgeführt. Das erste Elektrometer wird auf ein Potential V_1 gebracht, das zum Auffangen aller leichtbeweglichen Ionen genügt. Der zweite Elektrometer wird bis zum Potential V_2 geladen, das höher ist, als V_1. Nehmen wir an, die elektrische Kapazität des ersten Kondensators sei C_1 und die Stromstärke, gemessen

1) A. Gockel, loc. cit.
2) W. F. G. Swann, Terr. Magn. **19**, 171, 1914.

1) Bei Abwesenheit der Ionen mittlerer Beweglichkeit kann man, ohne das Resultat merklich zu alterieren, den Macheschen Kondensator bis zum Potential von einigen Hundert Volt laden.
2) H. Gerdien, Physik. Zeitschr. **4**, 632, 1903; H. Mache und E. v. Schweidler, loc. cit. S. 94.

Einwirkung der großen Ionen auf die Angaben des Ionenzählers.

Nr.	Datum	Beobachtungsort	n_+	$\bar{n}_+$	ϕ_+ Proz.	n_-	$\bar{n}_-$	ϕ_- Proz.	A_+ In elektrostat. Einh. (sec^{-1})	A_- In elektrostat. Einh. (sec^{-1})	Methode
1	17. VIII. 25.	Pjatigorsk (Kaukasus) Meteorolog. Station.	925	1490	61	955	1280	34	$2{,}68 \cdot 10^{-6}$	$1{,}53 \cdot 10^{-6}$	III.
2	17. VIII. 25.	Pjatigorsk (Kaukasus) Teplossernaja-Straße.	1230	1250	1,5	1080	1250	16	$0{,}9 \cdot 10^{-7}$	$8{,}2 \cdot 10^{-7}$	III.
3	18. VIII. 25.	Pjatigorsk (Kaukasus) Neben d. Elisabeth-Galerie.	480	690	44	400	668	67	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	III.
4	30. VII. 24.	Taschkent (Turkestan) Observatorium.	2420	2620	15	1330	1890	42	$1{,}54 \cdot 10^{-6}$	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	I.
5	31. I. 24.	Moskau, Physik. Institut d. Universität. Auf d. Balkon.	138	216	56	134	239	78	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$	I.
6	Juli, 1927, 6—7h	Kislowodsk (Kaukasus) Kardiologische Klinik.	765	1211	58	718	1203	67	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	II.
7	Juli, 1927, 12—13h	Kislowodsk (Kaukasus) Kardiologische Klinik.	853	1034	21	803	982	22	$8{,}6 \cdot 10^{-7}$	$8{,}5 \cdot 10^{-7}$	II.
8	Juli, 1927, 16—17h	Kislowodsk (Kaukasus) Kardiologische Klinik.	736	967	31	720	863	20	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$0{,}8 \cdot 10^{-7}$	II.

mit dem ersten Elektrometer J_1; die respektiven Werte für den zweiten Kondensator $C_2 J_2$, so erhalten wir

$$J_1 = n\varepsilon w + 4\pi C_1 V_1 \Lambda; \quad J_2 = 4\pi C_2 V_2 \Lambda,$$

woraus folgt

$$n = \frac{1}{\varepsilon w}\left[J_1 - J_2 \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2}\right]; \quad \Lambda = \frac{J_2}{4\pi C_2 V_2}.$$

Der Vorteil dieser Methode ist die Gleichzeitigkeit der Messung von n und Λ.

Zum normalen Apparat von Ebert kann man einen Kondensator von Mache hinzufügen, der mit einem Elektrometer von Wulf verbunden ist. Im Apparat mit vertikalem Kondensator ist es dabei bequem den Macheschen in horizontaler Stellung vermittels eines Knierohrs einzuschalten.

Die Ungleichmäßigkeit des Luftstromes spielt dabei keine Rolle, da das erste Elektrometer bei Sättigung mit einigem Überschuß arbeitet, während in dem zweiten sicher ein Ohmscher Strom mitwirkt.

Um den Einfluß der großen Ionen auf die Angaben des Ebertschen Zählers zu vermindern, kann man das Verkürzen der Innerelektrode des Apparates empfehlen[1]). Dadurch wird einerseits der Einfluß großer Ionen vermindert, und andererseits die Empfindlichkeit des Apparates durch die Verminderung der Kapazität vermehrt.

Wie Chauveau[2]) richtig angibt, muß man die Ionenzahlenmessungen, die mit Ebertschem Apparat unter Vernachlässigung des Einflusses großer Ionen gemacht waren, wiederholen, um zuverlässigere Zahlen zu erhalten.

Als ein Beispiel der Einwirkung der großen Ionen auf die Angaben des Ionenzählers sei vorstehende Tabelle vorgeführt.

Hier ist in 4. Kolumne die wahre Zahl der leichtbeweglichen positiven Ionen aufgestellt, in 5. Kolumne — dieselben Zahlen, die durch die Mitzählung der großen Ionen entstellt sind, in 6. Kolumne — Differenz von wahren und entstellten Ionenzahlen in Proz., in 7., 8. und 9. Kolumne — die entsprechenden Größen für die negativen Ionen, in 10. und 11. Kolumne — die Leitfähigkeit der positiven und negativen großen Ionen ($\Lambda = NU\varepsilon$), in 12. Kolumne bedeuten I, II und III, daß die Messung nach der Methode ausgeführt ist, die oben unter I, II oder III beschrieben ist.

Die Beispiele sind aus unseren Messungen an verschiedenen Punkten der U. d. SSR. entnommen. Dabei sind größtenteils die Punkte mit erhöhter Luftionisation ausgewählt, dessenungeachtet ist die entstellende Wirkung der großen Ionen sehr bedeutend (bis zu 75 Proz.).

Zur besseren Beurteilung der nach der alten Methode gewonnenen Ionenzahlen führen wir folgende schematische Berechnung an.

Es kann gegenwärtig als festgestellt gelten, daß das Gleichgewicht zwischen Ionenerzeugung und Ionenvernichtung in der Luft in Gegenwart einer bemerkbaren Zahl von langsamen Ionen folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$q = \beta' n^2 \qquad (3)$$

wo q die Zahl der sich neu bildenden Ionen in 1 cm^3 in sec;

1) V. Heß, loc. cit. S. 36; W. Baranow, loc. cit., S. 165.
2) B. Chauveau, loc. cit.

β' die Verschwindungskonstante;

n die Zahl der schwerbeweglichen Ionen in 1 cm³ Luft[1]).

Man kann nach J. Nolan annehmen, daß β' der Zahl der großen Ionen (wenn diese Zahl nicht sehr klein ist) direkt proportional ist, so daß

$$\beta' = 2\eta_2 N,$$

wo N die Zahl der großen Ionen eines Zeichens in 1 cm³ Luft, η_2 eine Konstante der Verbindung der leichtbeweglichen Ionen mit den großen, die nach Nolan $9{,}7 \cdot 10^{-6}$ sec^{-1} beträgt[2]). Die lineare Beziehung (3) bleibt nach Power[3]) auch in Abwesenheit von Absorptionskernen erhalten, daher kann man der Einfachheit wegen annehmen:

$$\beta' = \beta_0 + 2\eta_2 N$$

und nach Power $\beta_0 = 6{,}1 \cdot 10^{-3}$ sec^{-1} annehmen.

Also wird der Zusammenhang zwischen der Zahl der schnellen und der der langsamen Ionen folgenden Ausdruck haben

$$n = \frac{q}{\beta_0 + 2\eta_2 N}.$$

Es ist anderseits die Ionenzahl, die gewöhnlich durch den Ebertschen Apparat gemessen wird, gleich:

$$\bar{n} = n + \frac{4\pi C_1 VNU}{w}$$

$$= \frac{q}{\beta_0 + 2\eta_2 N} + \frac{4\pi C_1 VNU}{w},$$

wenn die Beweglichkeit U für alle langsamen Ionen angenommen wird. Wenn man die oben angeführten Werte der Konstanten β_0 und η_2 einführt und annimmt, daß $U = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec, $C_1 = 12$ cm, $V = 200$ Volt, $q = 25$, $w = 1300$ cm³/sec, so erhalten wir das in Fig. 2 abgebildete Diagramm.

Hier ist als Abszissenachse die Zahl der großen Ionen abgebildet und in der Ordinatenachse die Zahl der leichtbeweglichen Ionen. Die ausgezogene Linie stellt die wahre Zahl dar und die punktierte Linie dieselbe Zahl durch den Einfluß der langsamen Ionen verändert. Wir sehen aus der Abbildung, daß bei kleinen Werten von N die Zahl der Ionen, die mit dem Apparate von Ebert gemessen werden, sich von der wirklichen Zahl der leichtbeweglichen Ionen fast nicht unterscheidet, und die Bemerkung von Eve[4]), daß der Ebertsche Ionenzähler mehr die physikalische Reinheit der Luft mißt, als die Intensität der ionisierenden Agenten, ist in diesem Bezirk vollkommen wahr. Bei mittleren Werten von N ist die zu messende Größe praktisch unabhängig von N, weil die Verkleinerung von n durch Vergrößerung von N kompensiert wird. Bei großen N, endlich, mit der Verminderung der Zahl leichtbeweglicher Ionen beginnen die Angaben des Apparates zu wachsen. Auf diese Weise wird die Zufälligkeit der Angaben des Ionenzählers in bezug auf die Beobachtungsbedingungen ganz klar.

Bei der Bestimmung der Beweglichkeit der Ionen wird gewöhnlich der verzerrende Einfluß der langsamen Ionen nur ungenügend berücksichtigt. Wie bekannt ist, haben die sorgfältigen

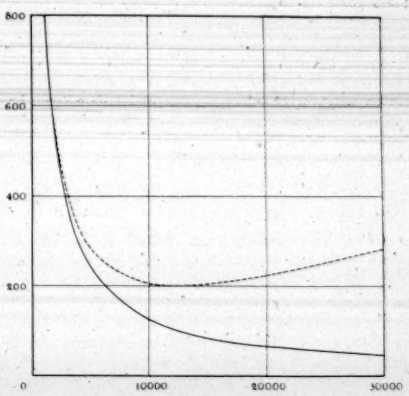


Fig. 2.

Untersuchungen der Beweglichkeit der leichten Ionen, die in der letzten Zeit in Laboratorien vor sich gingen, festgestellt, daß die Beweglichkeit eines leichten Ions von seiner Masse praktisch unabhängig ist[1];[2]), daß sie auch davon unabhängig ist, auf welche Weise die Ionisation ausgeführt wurde[3]), daß die Anordnung der Ionen nach den Beweglichkeiten in dem untersuchten Intervalle von 0,4 bis 4 cm/sec : Volt/cm nicht stetig ist, sondern daß es nur einzelne ganz bestimmte Gruppen gebe[4]). Solche Gruppen hat man im ganzen drei gefunden, aber bei gewöhnlichen Messungen in der Atmosphäre kann man von ihnen nur zwei stabile Gruppen beobachten: eine für

1) J. J. Nolan, R. K. Boylan, and C. P. de Sachy, Proc. of R. Irish. Ac., XXXVII A, No. 1, 1925; E. v. Schweidler, Wien. Ber., IIa, **128**, 947, 1919; A. Power, Frankl. Inst. J., **196**, 327, 1923.
2) loc. cit.
3) loc. cit.
4) A. S. Eve, Phil. Mag. **19**, 657, 1910.

1) H. Erikson, Phys. Rev. **24**, 622, 1924; **26**, 465, 1925.
2) A. Tyndall and G. Grindley, Phil. Mag. **48**, 711, 1924.
3) H. Erikson, Phys. Rev. **24**, 502, 1924.
4) A. Tyndall and G. Grindley, Proc. Roy. Soc. (A.) **110**, 341, 358, 1926.

Tabelle I.

Autor	Jahr	Methode	Grenzen der Beweglichkeitsänderungen u_+	u_-	Anmerkung
Elster, Geitel, Harms[1])	1905	Mache	0,58—1,15	0,62—1,17	Vor der Finsternis. Mallorca
Elster, Geitel, Harms	1905	„	0,11—1,04	0,25—1,04	Während der Finsternis
Knoche und Laub[2])	1912	Aus der Zahl und der Leitfähigkeit	0,11—2,00	0,07—1,71	Vor der Finsternis. Brasilien
Knoche und Laub	1912	„	0,24—0,94	0,15—1,19	Während der Finsternis
Swann[3])	1914	„	0,26—1,25	0,34—1,65	Auf „Carnegie“
Behounek[4])	1927	Mache	0,34—1,26	0,23—1,59	Im äußersten Norden

negative Ionen mit der Beweglichkeit 1,8 cm/sec : Volt/cm und eine für positive Ionen mit der Beweglichkeit ca. 1,3 cm/sec : Volt/cm[5]).

Die Beweglichkeit dieser beiden Gruppen kann sich in gewissen Grenzen je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ändern. Die Beweglichkeit des negativen Ions ändert sich nämlich von 2,15 bis 1,60 cm/sec : Volt/cm bei der Veränderung der Feuchtigkeit von $^1/_2$ Proz. zirka bis zur Sättigung. Die Beweglichkeit des positiven Ions verändert sich dagegen bei denselben Bedingungen sehr wenig[6]).

Die Anwesenheit von andern Dämpfen und aktiven Gasen wirkt ebenfalls auf die Beweglichkeit des positiven sowie des negativen Ions, indem sie dieselbe vergrößert oder vermindert[7]); [8]); [9]); [10]), da aber die Menge dieser Dämpfe in der Atmosphäre gewöhnlich klein ist, kann sie keinen merklichen Einfluß ausüben.

Wendet man diese Ergebnisse an die Atmosphäre an, so könnte man, wie es scheint, erwarten, daß es dort keine leichten Ionen mit einer Beweglichkeit unter 1,6 cm/sec : Volt/cm für die negativen und unter 1,2 cm/sec : Volt/cm für die positiven geben sollte oder, abgerundet, mit einer Beweglichkeit unter 1 cm/sec : Volt/cm; aber es werden bekanntlich bei den Beweglichkeitsmessungen in der Atmosphäre oft sehr niedrige Werte der Beweglichkeit erhalten. Vorstehende Tabelle, die aus zufällig genommenen Arbeiten zusammengestellt ist, veranschaulicht das sehr deutlich.

Es muß hier bemerkt werden, daß alle diese Zahlen erniedrigte Werte der Beweglichkeit vorstellen und fast niemals erhöhte Werte geben.

Bevor wir auf die Aufklärung dieser Frage eingehen, wollen wir die Methodik der Ionenbeweglichkeitsbestimmung in der Atmosphäre selbst kurz besprechen.

Wie bekannt bedient man sich bei den Beweglichkeitsmessungen in der Atmosphäre gewöhnlich folgender Methoden[1]):

1. Die Methode von Mache[2]), wobei die Beweglichkeit mittels eines Zusatzkondensators bestimmt wird (der auf den Ionenzähler von Ebert aufgesetzt wird) nach der Formel $U = \frac{\omega}{4\pi C V}$ wo ω die Volumengeschwindigkeit der Luft im Apparate ist, C die Kapazität des Kondensators von Mache und V das Grenzpotential.

2. Die Methode von Gerdien[3]), wobei die Beweglichkeit mittels eines speziellen Gerdienschen Apparates ermittelt wird, der aus zwei koaxialen hintereinander liegenden zylindrischen Kondensatoren besteht, von denen jeder ein besonderes Elektrometer besitzt.

3. Die indirekte Methode, wobei die Beweglichkeit nach der Formel $U = \frac{\lambda}{n \cdot e}$ aus der Zahl der Ionen und der Leitfähigkeit abgeleitet wird, wo λ die Leitfähigkeit, n die Zahl der Ionen und e die Ladung des Ions ist.

Bei diesen Messungen sind Fehler aus folgenden Gründen möglich:

1) Ter. Magn. and Atm. Electr. **11**, 1, 1906.
2) Ter. Magn., **21**, 177, 1916.
3) Ter. Magn., **20**, 13, 1915.
4) Journ. d. Phys. **8**, 161, 1927.
5) Die dritte Gruppe besteht aus positiven Ionen. Die Ionen dieser Gruppe sind unbeständig, — in Hundertsteln von einer Sekunde nach ihrem Entstehen verwandeln sie sich schon in Ionen der beständigen Gruppe. Ihre Beweglichkeit ist dieselbe wie die der negativen Ionen. (H. Erikson, Phys. Rev. **20**, 116, 1922; **24**, 502, 1924; Wahlin, Phys. Rev. **20**, 267, 1922.)
6) A. Tyndall and G. Grindley, loc. cit. 1926.
7) L. Loeb, Proc. Nat. Acad. Sci. **12**, 35, 42, 617, 677, 1926. Journ. Frank. Inst. March 1926, S. 279.
8) A. Tyndall and L. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A.) **111**, 577, 1926.
9) H. Mayer, Physik. Zeitschr. **27**, 513, 1926.
10) H. Erikson, Phys. Rev. (3), **30**, 339, 1927.

1) V. F. Heß, „Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre und ihre Ursachen“. 1926.
2) H. Mache, Physik. Zeitschr. **4**, 717, 1903.
3) H. Gerdien, Physik. Zeitschr. **4**, 632, 1903.

1. Wegen der geringen Empfindlichkeit der benutzten Apparate.
2. Wegen der Ungleichzeitigkeit der Messung (Methode von Mache).
3. Wegen der nicht vollen Gleichmäßigkeit der Luft (die indirekte Methode).
4. Wegen der Einwirkung des Erdfeldes (dieser Fehler ist bei normalen Bedingungen verhältnismäßig nicht groß) [1]; [2]; [3]; [4].
5. Wegen der Einwirkung der schweren Ionen auf die Messungen.

Die ersten drei Fehler müßten beiderseitige Schwankungen der Beweglichkeit von dem wahren Werte ergeben; aber, wie gesagt, ist es in der Wirklichkeit fast niemals so. Deshalb wollen wir nur den letzten Fehler ausführlicher prüfen, weil voraussichtlich er es ist, der die größte Rolle spielt.

Bei allen Beweglichkeitsmessungen im Feld, seien sie direkt oder indirekt, gehen wir eigentlich von der Zahl der Ionen und von der Leitfähigkeit heraus. Die Wirkung der schweren Ionen auf die Leitfähigkeitsmessungen kann selten einige Proz. übersteigen, dagegen kann die Wirkung derselben auf die Messung der Zahl der Ionen sehr bedeutend ausfallen, indem sie einige zehn oder manchmal hundert Proz. beträgt, wie es schon oben gesagt wurde.

Dieser Fehler geht voll in die Beweglichkeit der Ionen über. Da n immer größer als n ist, so muß auch die Beweglichkeit, die auf gewöhnliche Weise berechnet ist, kleiner sein als ihr wahrer Wert, wie es auch wirklich der Fall ist. (Tab. I.)

Es sind also, wie es scheint, die zu niedrigen Werte der Beweglichkeit einfach als Folge der Einwirkung der schweren Ionen nicht ganz richtig.

Um diese Vermutung zu prüfen war es notwendig, die Beweglichkeit der Ionen unter Bedingungen, die denen der freien Atmosphäre nahe sind, nach irgendeiner Methode zu messen, die für die Wirkung der schweren Ionen korrigierbar wäre. Es mußte dazu natürlich ein Apparat gewählt werden, an dem die Wirkung der schweren Ionen möglichst wenig bemerkbar wäre, damit die eingeführten Korrekturen nicht zu groß sein möchten.

Es ist nicht schwer zu beweisen, daß diesen Forderungen der Apparat von Gerdien viel mehr entspricht, als der Ebertsche Apparat mit Macheschem Kondensator.

1) Hewlett, Ter. Magn. **19**, 219, 1914.
2) E. Swann, Ter. Magn. **18**, 163; **19**, 205, 1913/14; Phys. Rev. (4) **21**, 449, 1923.
3) Nörinder, Ark. f. Mat. Astr. och Fysik **15**, N. 2, Stockholm 1920.
4) Mackell, Phys. Rev. (4) **21**, 436, 1923; (3) **17**, 300, 1921.

Betrachten wir zunächst die Methode von Mache. Bekanntlich besteht eine Messung nach dieser Methode gewöhnlich aus zwei Messungen. Es sei J der Strom im Apparate von Ebert bei nichtgeladenem Macheschen Kondensator, und J_1 bei dem bis zum Potential v' geladenen, wobei $v' < \frac{\omega}{4\pi\varepsilon' u}$. Die Wirkung der schweren Ionen in Betracht ziehend, können wir schreiben:

$$J = new + 4\pi CVe\Sigma NU$$
$$J_1 = new + 4\pi CVe\Sigma NU - 4\pi\varepsilon' v' enu.$$

Es ist noch nicht möglich, die wahre Beweglichkeit aus diesen zwei Messungen zu bekommen, dazu muß man noch den Wert von $4\pi CVe\Sigma NU$ bestimmen, was durch eine dritte Messung erreicht werden kann, ebenfalls bei geladenem Macheschen Kondensator. Er muß aber bis zum Potential $V'' > \frac{\omega}{4\pi\varepsilon' u}$ geladen sein; in diesem Falle ist der Strom am Hauptkondensator gemessen

$$J_2 = 4\pi CVe\Sigma NU.$$

Die graphische Abhängigkeit des Stromes im Hauptkondensator von dem Potential auf dem Macheschen Kondensator kann durch Fig. 3 veranschaulicht werden.

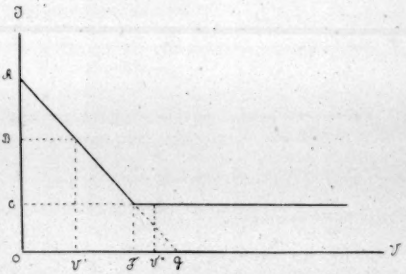


Fig. 3.

Hier ist

$$OA = J;\ OB = J_1$$

und

$$OC = J_2;\ OF = V_0$$

das wahre Grenzpotential, mit welchem die Beweglichkeit ausgerechnet werden muß und $OG = V_0$ das gewöhnlich beobachtete verzerrte Potential.

Bekanntlich wird die Beweglichkeit nach dieser Methode gewöhnlich nach der Formel

$$\bar{u} = \frac{\omega}{4\pi C V_0}$$

berechnet, wobei V_0 aus dem Verhältnis

$$\frac{V_0}{V'} = \frac{J}{J - J_1}$$

bestimmt wird.

Es ist leicht einzusehen, daß die wahre Beweglichkeit u nach der Formel

$$u = \frac{\omega}{4\pi C V_0}$$

berechnet werden muß, wo V_0 aus dem Verhältnis

$$\frac{V_0}{V'} = \frac{J - J_2}{J - J_1}$$

bestimmt wird (Fig. 3).

Es ist also das Verhältnis der Beweglichkeiten

$$\frac{u}{\bar{u}} = \frac{V_0}{V_0} = \frac{J}{J - J_2} = \frac{ne\omega + 4\pi CVe\,\Sigma NU}{ne\omega}$$

$$= 1 + \frac{4\pi CV}{\omega} \frac{\Sigma NU}{n}.$$

Wollen wir den angenäherten numerischen Wert berechnen, den dieser Korrektionsfaktor bei Beweglichkeitsmessungen nach der Methode von Mache mit gewöhnlichem Ionenzähler von Ebert haben wird.

Wir können annehmen, daß $C = 13$ cm; $V = 200$ Volt und $\omega = 1300$ cm³/sec. Daraus ergibt sich der Korrektionsfaktor

$$1 + 25 \frac{\Sigma NU}{n},$$

woraus folgt

$$u = \bar{u}\left(1 + 25 \frac{\Sigma NU}{n}\right). \qquad (I)$$

Führen wir in dieselbe Formel die angenäherten numerischen Werte für den Apparat von Gerdien ein: $C = 9$ cm; $V = 200$ Volt und $\omega = 9000$ cm³/sec, so erhalten wir:

$$u = \bar{u}\left(1 + 2{,}5 \frac{\Sigma NU}{n}\right).$$

Es ist klar, daß bei gleichen Bedingungen die Korrektur für den Apparat von Gerdien erheblich kleiner sein wird, als für den Ebertschen Apparat[1]).

Es wurde für die Ionenbeweglichkeitsmessungen ein Apparat von Gerdien[2]) genommen, in dem zur Erhöhung der Empfindlichkeit die Exnerschen Elektroskope durch Zweifadenelektrometer nach Wulf ersetzt wurden.

1) Es ist von Interesse zu bemerken, daß die Beweglichkeitswerte, die mit Hilfe des Gerdienschen Apparates erhalten werden, immer näher den normalen sind, als alle anderen, die mit andern Apparaten erhalten werden. (H. Mache und E. Schweidler, Die atmosphärische Elektrizität. 1909, S. 96.)

2) loc. cit.

Die Messungsmethodik war die folgende:

Es wurden zwei sukzessive Messungen ausgeführt.

I. Messung.

Das erste Elektrometer diente zur Messung der Ionenleitfähigkeit, das zweite zur Messung aller leichten Ionen, die von dem ersten Elektrometer nicht eingefangen wurden, sowie einer gewissen Quantität der schweren Ionen. Die Potentiale, die dazu nötig sind, werden aus folgenden Formeln berechnet:

$$V_1 < \frac{\omega}{4\pi C_1 U} \quad \text{und} \quad V_2 > \frac{\omega}{4\pi C_2 U},$$

wo ω die Volumengeschwindigkeit der Luft im Apparate ist, C_1 und C_2 die Kapazitäten der inneren Elektroden und U die Beweglichkeit. Dabei ist es wünschenswert, daß V_2 nur wenig größer sei als der Wert des rechten Teiles der Formel. Diese Messung gibt die unkorrigierten Werte der Leitfähigkeit (λ) und der Ionenzahl (n):

$$\lambda = \frac{J_1}{4\pi C_1 V_1} = \frac{C_1}{4\pi C_1 V_1} \cdot \frac{\Delta V_1}{\Delta t};$$

$$n_1 = \frac{J_1 + J_2}{\omega e} = \frac{C_1 \dfrac{\Delta V_1}{\Delta t} + C_2 \dfrac{\Delta V_2}{\Delta t}}{300\,\omega e};$$

wo $J_1 (J_2)$ der Strom ist, der mit dem ersten (zweiten) Elektrometer gemessen ist, $C_1 (C_2)$ die Kapazität der ersten (zweiten) Elektrometers samt seinem Kondensator, und $\dfrac{\Delta V_1}{\Delta t}\left(\dfrac{\Delta V_2}{\Delta t}\right)$ die Voltzahl, die von dem ersten (zweiten) Elektrometer während 1 sec zerstreut wurde, auf Isolationsfehler korrigiert.

II. Messung.

Die beiden Elektrometer waren auf ein Potential gebracht, das zum Einfangen aller leichten Ionen genügte.

$$V_1' > \frac{\omega}{4\pi C_1 U} \quad \text{und} \quad V_2' > \frac{\omega}{4\pi C_2 U},$$

wobei V_1' den Wert der rechten Seite der Formel nur wenig überschreiten soll; V_2' soll dagegen den größtmöglichen Wert haben. Das erste Elektrometer gibt wieder die unkorrigierte Zahl der leichten Ionen:

$$n_{II} = \frac{J_1'}{e\omega} = \frac{C_1 \dfrac{\Delta V_1'}{\Delta t}}{300\,\omega e}.$$

Das zweite Elektrometer gibt die Leitfähigkeit für die schweren Ionen, das heißt eben die Korrektur auf die schweren Ionen, die uns interessiert:

$$\Sigma NUe = \Lambda = \frac{J_2'}{4\pi C_2 V_2'} = \frac{C_2 \cdot \frac{\Delta V_2'}{\Delta t}}{4\pi C_2 V_2'}.$$

Aus diesen zwei Messungen erhalten wir die Leitfähigkeit der leichten Ionen, die auf den Einfluß der schweren Ionen korrigiert ist

$$\lambda = \hat{\lambda} - \Lambda = \frac{C_1 \frac{\Delta V_1}{\Delta t}}{4\pi C_1 V_1} - \frac{C_2 \frac{\Delta V_2'}{\Delta t}}{4\pi C_2 V_2'} \quad \text{(II)}$$

und zwei korrigierte Werte für die Zahl der leichten Ionen:

$$n_1 = \frac{J_1}{\omega e} - \frac{J_2'}{\omega e} \cdot \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{V_1}{V_2'} + \frac{J_2}{\omega e} - \frac{J_2'}{\omega e} \cdot \frac{V_2}{V_2'}$$

$$= \frac{C_1 \cdot \frac{\Delta V_1}{\Delta t} - \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{V_1}{V_2'} \cdot C_2 \cdot \frac{\Delta V_2}{\Delta t}}{300 \cdot \omega \cdot e}$$

$$+ \frac{C_2 \cdot \frac{\Delta V_2}{\Delta t} - \frac{V_2}{V_2'} \cdot C_2 \cdot \frac{\Delta V_2}{\Delta t}}{300 \cdot \omega \cdot e};$$

$$n_{II} = n_{II} - \frac{J_2'}{\omega e} \cdot \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{V_1'}{V_2'}$$

$$= \frac{C_1 \frac{\Delta V_1'}{\Delta t} - \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{V_1'}{V_2'} \cdot C_2 \cdot \frac{\Delta V_2'}{\Delta t}}{300 \cdot \omega \cdot e}$$

Von diesen Werten wird das Mittel genommen

$$n = \frac{n_1 + n_{II}}{2}. \quad \text{(III)}$$

Die korrigierte Beweglichkeit wird unmittelbar erhalten nach der bekannten Formel:

$$U = \frac{\lambda}{n \cdot e \cdot 300}. \quad \text{(IV)}$$

Die Messungen wurden in dem Experimentalzimmer des Sanitär-Hygienischen Instituts unter verschiedenen künstlich erzeugten „klimatischen" Bedingungen ausgeführt.

In der nebenstehenden Tabelle sind einige Ergebnisse dieser Messungen angeführt: λ ist die Leitfähigkeit der leichten Ionen nach der Formel (II) berechnet; n die korrigierte Zahl der leichten Ionen, aus der Formel (III) erhalten; U die korrigierte Beweglichkeit, nach der Formel (IV) berechnet; ΣNU ist die Summe der Produkte der schweren (und auch der mittleren, falls sie anwesend sind) Ionen in ihre Beweglichkeiten — diese Größe charakterisiert gewissermaßen die Zahl der schweren Ionen; sie wird aus der II. Messung nach der Formel

Tabelle II.

	Datum	Beweglichkeit korrigiert U_+	Beweglichkeit korrigiert U_-	Beweglichkeit unkorrigiert $\bar{U}_+$	Beweglichkeit unkorrigiert $\bar{U}_-$	Fehler in Proz. in U_+	Fehler in Proz. in U_-	ΣNU_+	ΣNU_-	n_+	n_-	$\lambda_+ \cdot 10^4$	$\lambda_- \cdot 10^4$	Anmerkungen
1	21. XI. 24	1,35	2,14	0,68	0,96	50	55	10,2	10,5	286	214	4,96	6,55	Im Laboratorium (norm. Bedingung)
2	21. XI.	1,12	1,96	0,26	0,21	77	89	11,6	20,8	89	61	1,43	1,71	Ebendaselbst (Rauchgeruch)
3	23. XI.	1,13	1,89	0,22	0,08	80	96	12,1	14,3	72	15	1,17	0,41	Auf der Straße.
4	30. XI.	1,31	1,80	0,55	0,58	58	68	10,2	11,7	183	137	3,43	3,52	Im Experimentalzimmer. Rel. Feucht. 17 Proz.
5	2. I. 25	1,23	2,01	0,99	2,01	20	0	1,5	0	155	125	2,73	3,60	Ebenfalls. (Reine Luft)
6	6. I.	1,00	1,95	0,05	1,12	95	43	75,5	84,0	90	135	1,29	3,77	Im Experimentalzimmer. Rel. Feucht. 40 Proz.
7	12. I.	1,47	2,16	0,86	1,27	42	41	19,8	15,1	690	534	14,5	16,5	Ebenfalls, bei künstlicher Ionisierung
8	14. I.	1,32	1,81	0,19	0,54	86	70	25,2	7,9	108	84	2,04	2,18	Ebenfalls, bei norm. Ionisierung
9	15. I.	1,37	1,87	0,60	0,76	56	59	13,6	6,7	262	115	5,14	3,08	„ „ „
10	20. I.	1,42	1,83	0,92	1,55	35	15	2,9	0,8	132	113	2,68	2,96	„ „ „
	Mittel	1,27	1,94	0,53	0,81									

$$\Sigma NU = \frac{C_2 \cdot \frac{\Delta V_2'}{\Delta t}}{300 \cdot 4 \cdot \pi \cdot C_2 \cdot V_2 e}$$

erhalten.

Endlich ist $\bar{U}$ die unkorrigierte Ionenbeweglichkeit, die man bei denselben Bedingungen, aber mit dem gewöhnlichen Apparat von Ebert nach der Methode von Mache erhalten würde[1]). Diese Größe wurde aus der Formel (I) erhalten, wobei u, n und ΣNU aus den Ergebnissen des Gerdienschen Apparates genommen sind.

Es ist leicht einzusehen, daß diese Tabelle das oben Gesagte bestätigt: wird die Beweglichkeitsmessung, wenn auch nur durch Einführen einer Korrektur auf schwere Ionen rationeller als gewöhnlich gestaltet, so stimmt die Beweglichkeit der leichten Ionen viel besser mit den Werten überein, die gewöhnlich in Laboratoriumsbedingungen beobachtet werden.

Es sind also die bis jetzt bei Messungen in der Atmosphäre erhaltenen zu niedrigen Beweglichkeitswerte, wie es scheint, nicht auf irgendwelche besonderen Ionengruppen zurückzuführen. Diese niedrigen Beweglichkeitswerte entsprechen nicht der Beweglichkeit der leichten Ionen in der Atmosphäre, da die wahre Beweglichkeit derselben in Laboratoriumsbedingungen sowie in der Atmosphäre aller Wahrscheinlichkeit nach nicht unter 1,2 cm/sec : Volt/cm für positive und 1,6 cm/sec : Volt/cm für negative Ionen beträgt. Ebensowenig stellen diese Werte irgendeine mittlere Ionenbeweglichkeit dar, da die mittlere Beweglichkeit aller Ionen

$$U = \frac{\Sigma NU + nu}{\Sigma N + n}$$

ist, gewöhnlich wird aber die Größe

$$\bar{U} = \frac{\Sigma NU + nu}{n + \frac{4\pi CV \Sigma NU}{e}}$$

gemessen[1]).

Es hat außerdem keinen besonderen Sinn, die mittlere Beweglichkeit von Ionen ganz verschiedener Gruppen zu bestimmen, die nach ihrer Natur sowie nach ihren Beweglichkeiten stark divergieren und, wie es scheint, keine Zwischenzustände besitzen, so daß die erhaltene Mittelbeweglichkeit keineswegs der Beweglichkeit irgendeiner Ionengruppe entsprechen wird. Diese Größe $\bar{U}$, die gewöhnlich gemessen wird, ist überhaupt keine Beweglichkeit. Sie kann nur als ein qualitatives Merkmal der Anwesenheit schwerer Ionen in der Luft dienen. Je mehr schwere Ionen die Luft enthält, desto größer wird diese Verzerrung sein. (Vergleiche die Werte von ΣNU und von $\bar{U}$ in der Tabelle II.)

Aus allem oben Gesagten kann man den Schluß ziehen, daß es kaum von Interesse ist, die Ionenbeweglichkeitsmessungen in der Atmosphäre auch künftig so auszuführen, wie sie bisher oft gemacht wurden. Es ist ja selbstverständlich, daß eine sorgfältige Untersuchung der Beweglichkeit aller in der Atmosphäre anwesenden Ionen sehr wichtig ist, aber zu diesem Zwecke ist es dringend notwendig, die Ionen in Gruppen einzuteilen (wenn auch grob: in leichte, mittlere und schwere) und die mittlere Beweglichkeit jeder Gruppe gesondert zu bestimmen, wozu natürlich eine spezielle und genaue Apparatur nötig sein wird, sowie eine unumgängliche Bezugnahme auf alle möglichen Fehler.

Zum Schluß ergreifen wir die Gelegenheit auch an dieser Stelle, dem Geophysikalischen Institut der Ersten Moskauer Staatsuniversität für den überlassenen Apparat von Gerdien unsern Dank zum Ausdruck zu bringen.

Moskau, Physikalisches Institut der I. Staatsuniversität im August 1928.

1) Es wurde die Methode von Mache darum zum Vergleichen der korrigierten und der unkorrigierten Beweglichkeit gewählt, weil sie in der Praxis am oftesten benutzt wird. Leider gibt eben diese Methode den größten Fehler, wie schon oben gezeigt wurde. Bei der Berechnung der Beweglichkeiten nach der indirekten Methode aus der Ionenzahl und der Leitfähigkeit wird der Fehler natürlich dieselbe Größe haben, falls die Ionenzahl in der üblichen Weise mit dem Ebertschen Apparate bestimmt werden wird. In dem Apparate von Gerdien sind dagegen die Fehler verhältnismäßig gering.

1) W. Baranow, loc. cit.

(Eingegangen 6. September 1928.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 90. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN HAMBURG VOM 16.—22. SEPTEMBER 1928.

Referate zur Struktur der elektrolytischen Lösungen.

A) **M. Wien (Jena), Über die Abweichungen der Elektrolyte vom Ohmschen Gesetz.**

Die Natur der Lösungen und der Vorgang bei der elektrolytischen Leitung schienen nach den klassischen Arbeiten von van't Hoff, Arrhenius und Kohlrausch vollständig geklärt zu sein. Die elektrische Leitfähigkeit bestimmte sich danach aus der Beweglichkeit der Ionen und dem Dissoziationsgrad. Die Übereinstimmung der elektrischen und osmotischen Messungen des Dissoziationsgrades schien die Dissoziationstheorie auf das beste zu bestätigen; so bildete sie das Rückgrat der Lehre von den elektrolytischen Lösungen. Wir alle haben sie Jahrzehnte hindurch in unseren Vorlesungen mit Freude und Stolz vorgetragen.

Jedoch wurden schon sehr früh Bedenken gegen die Dissoziationstheorie geäußert. Es zeigte sich, daß bei starken Elektrolyten die Art der Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration nicht mit dem Massenwirkungsgesetz vereinbar war. Es wurde eine Reihe von Theorien ausgearbeitet, unter der Annahme, daß bei starken Elektrolyten die Dissoziation vollständig sei, die Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration jedoch auf elektrostatischen Kräften beruhe, welche die Ionen aufeinander ausüben und die bei stärkerer Konzentration wegen des geringeren Abstandes der Ionen steigen. Nach verschiedenen unvollkommenen Ansätzen haben in den letzten Jahren Debye und seine Mitarbeiter eine Theorie aufgestellt, welche der Beobachtung qualitativ und in weiten Grenzen auch quantitativ gerecht wird. Über diese Theorie wird Herr Joos nachher näher berichten.

Die Debyesche Theorie hat sich insbesondere bei den Chemikern nicht allseitig durchzusetzen vermocht. Die durchsichtige und anpassungsfähige Dissoziationstheorie, insbesondere wenn man noch die ebenfalls anpassungsfähige Hydrolyse, Komplexbildung usw. für besondere Fälle hinzunimmt, genügt völlig den theoretischen Bedürfnissen der meisten Chemiker. Aber mag die Dissoziationstheorie auch noch so bequem sein, wir müssen in Forschung und Lehre von ihr abgehen, wenn und insofern sie sich als grundsätzlich unrichtig erweist.

Auch die führenden physikalischen Chemiker beurteilen die neue Theorie zum mindesten kühl, so z. B. Nernst noch in der letzten Auflage seines klassischen Lehrbuches der theoretischen Chemie. In seinen neuesten Arbeiten[1]) rechnet er allerdings schon mit ihr und sucht nur die Grenze, bei der neben dem Debye-Effekt Assoziation mitzusprechen beginnt, festzustellen. Ebenso steht ein so gründlicher Kenner der elektrolytischen Erscheinungen wie Walden der Debyeschen Theorie grundsätzlich ablehnend gegenüber, wie er es in seinem Nachruf auf Arrhenius zum Ausdruck bringt[2]). Er meint darin, daß die moderne Theorie mit ihren mehr oder weniger komplizierten und rein physikalischen Hilfsvorstellungen, sich immer mehr von dem Ideal Mendelejeffs entferne, nach dem jede allgemeine Lösung letzten Endes die chemischen Verhältnisse mit den physikalischen gleichzeitig berücksichtigen müsse. Und schließlich vergleicht Walden Arrhenius mit Berzelius, zu dessen Vorstellungen über elektropositive und elektronegative Elemente man schließlich doch wieder zurückgekehrt sei, und fragt nachdenklich: Wird auch bei den elektrolytischen Lösungen einmal die Rückkehr zu den Arrheniusschen Vorstellungen erfolgen?

Daß eine offene und klare Entscheidung in der Frage der Dissoziation nicht leicht ist, liegt daran, daß die grundlegende Erscheinung, die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konzentration nicht sicher genug gemessen werden kann, worauf ich sogleich zurückkommen werde. Um eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen zu ermöglichen, bedarf es neuer Beobachtungen, neuer Erscheinungen, die einen wirklichen Prüfstein für die Theorie bilden können. Wenn die eine Theorie solche neuen Erscheinungen vollständig zu erklären und sogar zu berechnen vermag, während die andre ihnen hilflos gegenüber steht, so ist die Entscheidung gefällt. Derartige Versuche sind nach verschiedenen Richtungen hin möglich. Es soll hier zunächst über Versuche bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit berichtet werden, dann wird Herr Joos zeigen, inwieweit die Theorie die neuen

1) W. Nernst, Berl. Akademie Ber. 1928, S. 4.
2) P. Walden, Naturw. **16**, 325, 1928.

Erscheinungen klarzustellen vermag und schließlich wird Herr Lange über thermische und optische Versuche sprechen, die einen Rückschluß auf die Dissoziation gestatten.

Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration.

Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration ist schon von Kohlrausch und vielen anderen genau untersucht worden, jedoch sind die Ergebnisse nur für die allereinfachsten Elektrolyte mit 1·1-wertigen und 1·2-wertigen Ionen einigermaßen sicher feststehend. Bei den Elektrolyten mit höherwertigen Ionen sind sie recht ungenau, obgleich gerade hier, wo die Änderungen mit der Konzentration besonders groß sind, die Theorie am besten geprüft werden könnte.

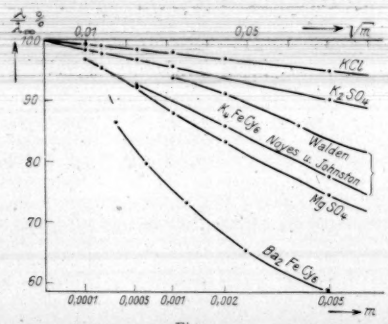


Fig. 1.

Die Fig. 1 zeigt die prozentuale Abweichung von Lösungen verschiedener Konzentration gegen die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung λ_∞ für Elektrolyte mit Ionen verschiedener Wertigkeit. Als Ordinate ist die Leitfähigkeit in Prozenten von λ_∞, als Abszisse die Wurzel aus der Äquivalentkonzentration angegeben. Nur bei den Elektrolyten mit 1·1 und 1·2-wertigen Ionen ist die Kurve in einem größeren Bereich der Konzentration gradlinig. Bei Ionen höherer Wertigkeit, z. B. Magnesiumsulfat, Ferrocyankali, sind einmal die Beobachtungen recht unsicher, außerdem krümmt sich die Kurve, und zwar beginnt die Krümmung bei um so größerer Verdünnung, je höher die Wertigkeit der Ionen ist. Ferner tritt hervor, daß vielfach die Extrapolation der Beobachtungen für sehr verdünnte Lösungen nicht auf den Wert 100 hinführt, sondern darüber hinaus geht; wahrscheinlich eine Folge einer Ionenänderung (z. B. Hydrolyse). Fig. 2 zeigt, daß sogar bei einem Salz, wie Magnesiumsulfat die Unsicherheiten stark hervortreten. Aus allem folgt, daß eine sichere und klare Prüfung der Theorie auf Grund dieser Messungen nicht möglich ist.

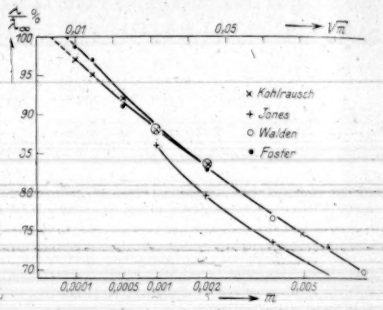


Fig. 2.

Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Elektrolyte von der Frequenz und von dem Felde.

Neue Erscheinungen kann man bei der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolyte nach zwei Richtungen hin erwarten, einmal wenn man zur Messung der Leitfähigkeit Wechselstrom von sehr hoher Frequenz benutzt und untersucht, ob Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von der zur Messung benutzten Frequenz abhängig sind. Die Theorie dafür ist in neuester Zeit von Debye und Falkenhagen[1]) ausgearbeitet worden. Die Messungen sind jedoch noch sehr im Rückstand, weil es für sehr hohe Frequenz noch keine Methode gibt, die gleichzeitig mit genügender Sicherheit Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante leitender Flüssigkeiten zu messen gestattet. Vorläufige Messungen im Leipziger Physikalischen Institut haben die Theorie bestätigt.

Eine andere Untersuchungsrichtung besteht darin, daß man die Leitfähigkeit der Elektrolyte in sehr hohen Feldern mißt, wobei die Ionen sehr große Geschwindigkeiten erhalten, und prüft, ob dabei Änderungen der Leitfähigkeit mit der Spannung zutage treten. Diese letzte Frage habe ich in den letzten Jahren mit meinen Mitarbeitern bearbeitet[2]) und hierüber will ich kurz berichten.

Wir sind gewöhnt, die Geschwindigkeit der Ionen in den Elektrolyten als schneckenhaft langsam anzusehen. Bei einem Feld von 1 Volt auf 1 cm bewegt sich z. B. ein Natrium-Ion 1,6 cm

1) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 401, 1928.
2) M. Wien, Ann. d. Physik IV, **83**, 327, 1927. Ann. d. Physik IV, **85**, 795, 1928.

in der Stunde. Es fragt sich, ob die Geschwindigkeit der Ionen bis zu mehreren 100000 Volt/cm, proportional dem Felde wächst, wobei die Ionen die Geschwindigkeit von einigen Metern in der Sekunde erreichen, ob also das Ohmsche Gesetz für derartige Geschwindigkeiten noch gültig bleibt. Die Schwierigkeit der Untersuchung liegt darin, daß bei irgend längerer Dauer des

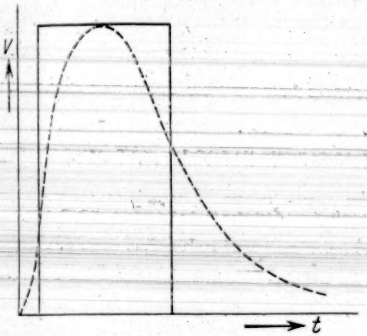


Fig. 3.

Stromes die gewaltige Wärmeentwicklung und elektrolytische Zersetzung jede Messung stören würde. Es bleibt also nur übrig, ganz außerordentlich kurze Stromstöße für diese Messungen zu verwenden, von der Dauer etwa von 1 Millionstel Sekunde. Es wäre natürlich gut, wenn die hohe Spannung während der kurzen Zeit konstant wäre, und die Form der ausgezogenen Linie der Fig. 3 hätte. Jedoch ist dies leider nicht möglich

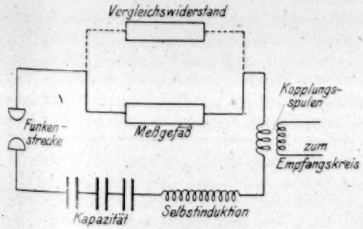


Fig. 4.

und es bleibt nur übrig, kurz dauernde stark gedämpfte Kondensatorentladungen zu benutzen, wobei die Spannung mit der Zeit etwa wie die punktierte Kurve verläuft. Dabei kann ein zeitlicher Mittelwert der Spannung und des Feldes annähernd berechnet werden.

Der Stromstoß, der die Spannung erzeugt, wird gleichzeitig zur Messung der Leitfähigkeit benutzt, indem man mit Hilfe eines Thermoelementes oder eines Detektors den Stromeffekt des Stromstoßes mißt (vgl. Fig. 4).

Am einfachsten geschieht dies, indem man den zu untersuchenden Widerstand abwechselnd mit einem von der Spannung unabhängigen Widerstand einschaltet und solange abändert, bis der Stromeffekt der gleiche ist. Erhöht man dann die Spannung durch Vergrößerung der Funkenstrecke, so erhält man auf diesem Wege die Änderung des zu untersuchenden Widerstandes mit der Spannung. Die Methode wurde von Herrn Malsch und mir[1]) zu einer Präzisionsmethode ausgebildet, indem an Stelle einer Ausschlagsmethode eine Nullmethode eingeführt wurde (vgl. Fig. 5). Der Stromkreis verzweigt sich,

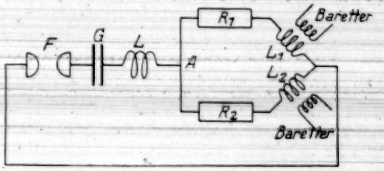


Fig. 5.

in den einen Zweig kommt der zu untersuchende, in den andern der Vergleichswiderstand. Beide Zweige sind mit je einem Zweig einer Barettereinrichtung gekoppelt; sind sie gleich, so erfolgt im Baretter kein Ausschlag des Galvanometers. Die Methode ist sehr genau, Änderungen der Leitfähigkeit von ein Zehntel pro Mille können mit Sicherheit festgestellt werden, eine Genauigkeit, die bei der Kohlrauschschen Brückenmethode in der Regel kaum erreicht werden dürfte.

Ergebnisse.

Die Messungen ergaben, daß stets bei Elektrolyten eine Vermehrung der Leitfähigkeit mit der Spannung eintritt. Es wurden Änderungen bis zu 50 Proz. beobachtet. Der Verlauf der Änderung mit dem Felde ist in Fig. 6 für drei Lösungen mit Ionen verschiedener Wertigkeit schematisch wiedergegeben, wobei als Abszisse die Feldstärke aufgetragen ist. Die Leitfähigkeit steigt zunächst langsam mit dem Felde an (erster punktierter Teil der Kurve), dann folgt eine annähernd geradlinige Strecke (in der Figur ausgezogen) und schließlich tritt wieder eine Krümmung nach unten ein (zweiter punktierter Teil der Kurve). Die beiden punktierten Teile sind von besonderem Interesse. Der erste punk-

1) J. Malsch und M. Wien, Ann. d. Physik IV, **83**, 305, 1927.

tierte Teil, also die Wirkung verhältnismäßig schwacher Felder, läßt sich empirisch durch eine Formel der Art

$$\Delta\lambda = AX^2(1 - \mathfrak{B}X^2)$$

darstellen, worin X die Feldstärke bedeutet. Die Konstante A steigt schnell mit der Wertigkeit der Ionen, ist um so größer, je stärker die Verdünnung ist und steigt mit sinkender Di-

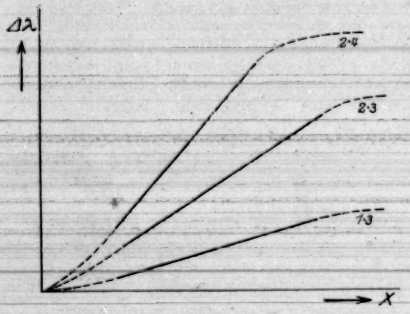


Fig. 6.

elektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Dementsprechend sehen wir in Fig. 6 ein viel steileres Ansteigen der Kurve bei einer Lösung mit 2 · 4- und 2 · 3-wertigen Ionen, als bei der Lösung mit 1 · 3-wertigen Ionen.

Tabelle I.

Salz	$z_1^2 \cdot z_2^2$	$A \cdot 10^{11}\left(\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}\right)^2$ $\varkappa = 0{,}001$	$0{,}00025$
Li_3FeCy_6 . . .	9	0,51	0,88
Formel	9	0,5	1,0
Li_4FeCy_6 . . .	16	0,91	2,00
$FgSO_4$	16	1,11	1,96
Formel	16	0,9	1,8
$Mg_3(FeCy_6)_2$.	36	2,63	5,1
Formel	36	2,0	4,0
$Mg_2(FeCy_6)$.	64	3,8	9,6
Formel	64	3,5	7,1

In der Tabelle I sind einige Beobachtungen wiedergegeben, und mit einer empirischen Formel:

$$A = z_1^2 z_2^2 \sqrt{\frac{\varkappa_0}{\varkappa}} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-12}\,(\text{Volt/cm})^2$$

verglichen. Man sieht daß die Formel die Beobachtungen einigermaßen richtig wiedergibt.

Dieser erste Teil ist besonders deshalb von Interesse, weil er sich gut mit der Theorie vergleichen läßt.

Ich komme nun zu den stärkeren Feldern und damit zu dem oberen punktierten Teil der Kurve. Das Feld, bei dem ein Abbiegen der Kurve nach unten merklich wird, ist in hohem Maße von der Konzentration abhängig. Das Abbiegen tritt um so früher ein, je verdünnter die Lösung ist, so daß bei sehr verdünnten Lösungen der erste Anstieg zwar sehr steil ist, aber bald flach wird, während bei den konzentrierteren Lösungen der Anstieg zunächst langsam ist, aber bis zu sehr hohen Feldern andauert. Es ergibt sich somit das Bild der Fig. 7, die Kurven schneiden sich also.

Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Feldstärke wird bei starken Feldern immer schwächer und scheint einem Grenzwert zuzustreben. Dieser Grenzwert wird bei sehr verdünnten Lösungen

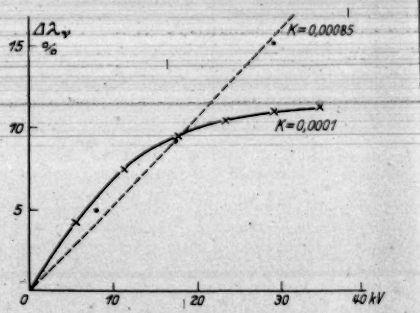


Fig. 7.

viel früher erreicht und liegt niedriger als bei konzentrierteren Lösungen. Ich habe den Grenzeffekt wegen Funkendurchschlags nur für sehr verdünnte Lösungen beobachten können. Dabei haben die letzten Versuche die bereits in einer früheren Arbeit ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß der Grenzwert der Leitfähigkeit in sehr hohen Feldern mit der Leitfähigkeit bei der Verdünnung unendlich (λ_∞) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Das heißt also, daß bei sehr großen Geschwindigkeiten die Gründe, welche das Sinken der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration bedingen, fortfallen. In der Fig. 8 gebe ich den Verlauf der Leitfähigkeit in sehr hohen Feldern für vier verschiedene Lösungen an. Man sieht, daß die Grenzwerte annähernd erreicht werden und daß sie bei höherwertigen Elektrolyten höher liegen als bei niedrigwertigen. In Tabelle II sind einige Zahlen für den Grenzeffekt angegeben und die beobachteten Werte $\Delta\lambda_v$ mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen $\Delta\lambda_t$

verglichen. Die Übereinstimmung ist, wenn man die Unsicherheit der beiden Messungen berücksichtigt, genügend.

Bei sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten hat kürzlich Gyemant[1]) mit dem Felde ebenfalls ein Ansteigen der Leitfähigkeit beobachtet.

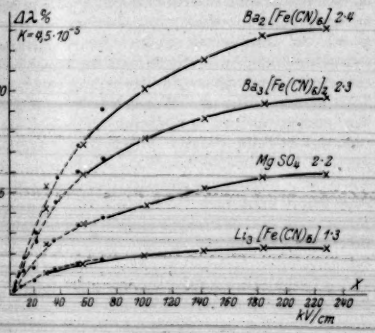


Fig. 8.

Bei der geringen Leitung konnte er das starke Feld längere Zeit wirken lassen, ohne allzu große Joulesche Wärme und Elektrolyse befürchten zu müssen. So konnte er die Leitfähigkeitsmessung und die Erzeugung des starken Feldes voneinander

Tabelle II.

$\varkappa = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$

Salz	$z_1 z_2$	$m \cdot 10^3$	$\Delta\lambda_g$	$\Delta\lambda_c$
$Li_3(FeCy_6)$ . . .	1 · 3	0,18	2,8 Proz.	2,4 Proz.
$MgSO_4$	2 · 2	0,21	4,0 „	5,3 „
$Ba_3(FeCy_6)_2$ . .	2 · 3	0,15	6,2 „	7,0 „

$\varkappa = 9{,}2 \cdot 10^{-5}$

Salz	$z_1 z_2$	$m \cdot 10^3$	$\Delta\lambda_g$	$\Delta\lambda_c$
$Li_3(FeCy_6)$ . . .	1 · 3	0,74	5,5 Proz.	4,9 Proz.
$MgSO_4$	2 · 2	0,93	9,0 „	11,2 „
$Ba_3(FeCy_6)_2$ . .	2 · 3	0,73	14,2 „	15,0 „

trennen. Dabei zeigte sich die für die Theorie bedeutsame Erscheinung, daß die Vermehrung der Leitfähigkeit nur eintrat, wenn das starke Feld mit der zur Messung dienenden Spannung gleichgerichtet war, hingegen nicht, wenn Feld und Spannung senkrecht zueinander gerichtet waren.

1) A. Gyemant, Physik. Zeitschr. **29**, 289, 1928.

Zum Schluß seien die neuen Erscheinungen nochmals zusammengestellt:

Es tritt stets bei elektrolytischen Leitern eine Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Felde ein. Diese Zunahme ist zunächst in schwächeren Feldern proportional dem Quadrat des Feldes. Die Proportionalitätskonstante steigt annähernd mit dem Quadrat des Produktes der Wertigkeiten an und ist größer bei niedrigerer Konzentration und bei niedriger Dielektrizitätskonstante. In sehr hohen Feldern strebt die Leitfähigkeit einem Grenzwert zu, der um so früher erreicht wird, je stärker die Verdünnung ist. Dieser Grenzwert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung überein. Ist das Feld senkrecht zu der zur Messung der Leitfähigkeit benutzten Spannung, so tritt die Zunahme der Leitfähigkeit nicht ein.

Alle diese vielseitigen Erscheinungen müssen von einer richtigen Theorie der elektrolytischen Lösungen qualitativ erklärt und möglichst auch quantitativ errechnet werden können. Inwieweit dies der Fall ist, wird Herr Joos jetzt zeigen.

B) Georg Joos (Jena), Die theoretische Deutung von Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit[1]).

Wie schon früher ausgeführt[2]), gibt die Dissoziationstheorie der Elektrolyte keine Handhabe zur auch nur qualitativen Erklärung der Spannungsabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit hinsichtlich der Abhängigkeit des Effekts von der Wertigkeit der Ionen, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Konzentration. Dagegen wird die theoretische Erklärung der Spannungs- und Frequenzabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit in sehr weitgehendem Maß erreicht auf Grund der neueren Vorstellungen von der elektrolytischen Leitfähigkeit, welche im Gegensatz zu der klassischen Dissoziationstheorie bei den starken Elektrolyten als wesentliche Ursache der Konzentrationsabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit die gegenseitige Behinderung der Ionen infolge ihrer elektrostatischen Wechselwirkungen annimmt. Um nun einen Maßstab zu gewinnen, inwieweit eine zahlenmäßige Berechnung der genannten Effekte als eine Bestätigung der

1) Zur Entschuldigung mancher Wiederholungen bekannter Dinge sei bemerkt, daß der Vortrag für einen größeren Kreis von Physikern und Chemikern bestimmt war.

2) G. Joos u. M. Blumentritt, Physik. Zeitschr. **28**, 836, 1927.

Theorie zu werten ist — je nach der Zahl der eingeführten willkürlichen Konstanten sind ja Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment verschieden hoch einzuschätzen — muß ich etwas näher auf die Grundgedanken der neuen Elektrolyttheorie eingehen. Die Grundlagen sind vollkommen durchsichtig und stehen außer allem Zweifel: wir sehen die Ionen als Kugeln an, welche sich unter dem Einfluß des angelegten Feldes im reibenden Lösungsmittel bewegen und beachten lediglich — was früher vernachlässigt wurde — daß sie Träger elektrischer Ladungen sind, infolgedessen sie aufeinander Kräfte ausüben müssen. Daß diese elektrostatischen Kräfte nicht ganz klein sind, kann man an einem kleinen Scherz ermessen: Man trenne ein Mol Steinsalz in seine Ionen, bringe die beiden Arten in die Entfernung der Erdpole und man hat dann — wie leicht nachzurechnen — noch immer eine Anziehungskraft von rund 50 000 kg. So klar das physikalisch Gegebene ist, so schwierig ist die mathematische Behandlung dieser intraionaren Kräfte. Im Jahr 1923 gelang es zum erstenmal Debye und Hückel[1]) einen Ansatz zu finden, der einerseits rechnerisch noch zu bezwingen war, andererseits trotz der unumgänglichen Vereinfachungen der Natur keinen Zwang antat.

Wenn wir uns die Anordnung der Ionen in einer Salzlösung veranschaulichen, so haben wir zu bedenken, daß die Verteilung bei Zimmertemperatur noch nicht allzuviel abweicht von der beim absoluten Nullpunkt gültigen Anordnung kleinster elektrostatischer Energie. Diese Anordnung können wir uns am besten klar machen an einem Kristallgitter vom Steinsalztyp. Charakteristisch ist, daß in der nächsten Umgebung eines herausgegriffenen Ions Ionen entgegengesetzten Vorzeichens liegen. Diese Anordnung denken wir uns molluskenhaft verzerrt und kommen damit zu einem Bild der Ionenanordnung im Elektrolyten. Der große Gedanke von Debye und Hückel, welche die Kraftwirkung in dem so verwickelten System erst einer Berechnung zugänglich machte, besteht nun in folgendem: Denken wir uns bei vielen positiven Ionen die Verteilung der umgebenden positiven und negativen Ionen festgestellt, so können wir eine durchschnittliche Ladungsverteilung bilden, welche eine kontinuierlich mit der Entfernung abnehmende negative Raumladung ergibt. Mit dieser durchschnittlichen kontinuierlichen Ladung wird nun weiter gerechnet. Auf diese Weise lassen sich dann für die Umgebung eines herausgegriffenen Ions die der Kontinuumsphysik entnommenen Begriffe „Potential, Raumladungsdichte" verwenden. Bei der Wanderung eines Ions übt nun die ein Ion umgebende Raumladung zweierlei Kräfte aus: Einmal ist der Stokessche Reibungswiderstand des Lösungsmittels mit einem Mitschleppen des Lösungsmittels verbunden, welches zwar mit der Entfernung abnimmt, aber doch über den eigentlichen Ionenradius weit hinausreicht. Wenn nun in der Umgebung eines positiven Ions im Mittel gleich viel positive wie negative Ionen wären, so würden sich die Ausläufer der von der Umgebung erzeugten Strömung am Ort des herausgegriffenen Ions gerade aufheben. Wegen des Überwiegens der entgegengesetzten Ladung überwiegt aber eine der Bewegung des positiven Ions entgegengesetzte Komponente, was sich so auswirkt, als wäre der Reibungswiderstand erhöht. Diese erste Zusatzkraft wollen wir die elektrophoretische Kraft nennen. Wichtiger noch ist eine zweite Kraft, deren Ursache in der endlichen Ausbildungszeit der Ionenatmosphäre liegt. Denken wir uns die Atmosphäre einmal sehr träge, so daß sie die zur Zeit t vorhandene Kugelsymmetrie noch besitze, wenn das Ion nach einer Zeit Δt um eine gewisse Strecke weitergerückt ist, so sehen wir, daß nun an der Rückseite der Bewegung eine überschüssige negative Ladung liegt, welche eine rücktreibende Kraft ausübt. Die durch das Nachhinken der Raumladung bedingte Kraft nennen wir die Relaxationskraft. Debye und Hückel stellten nun die Differentialgleichungen für die Ausbildung der Raumladung auf, beschränkten sich aber dann sofort auf den zunächst allein interessierenden stationären Zustand, in welchem, vom bewegten Ion gesehen, die Raumladung ihre Verteilung beibehält. Die näherungsweise Integration der sehr verwickelten Gleichungen ergibt zunächst sowohl für die elektrophoretische als auch für die Relaxationskraft einen der Geschwindigkeit des Ions und damit der angelegten Feldstärke proportionalen Wert; d. h. das Ohmsche Gesetz, die Proportionalität zwischen Feldstärke und dem durch die Geschwindigkeit der Ionen bedingten Strom, wird durch diese Ionenkräfte in erster Näherung nicht gestört. Es ist aber zu beachten, daß bei weiter getriebener Rechengenauigkeit Abweichungen von dieser Proportionalität zu erwarten sind. Das Hauptresultat der Debye-Hückelschen Rechnung ist die Ableitung des empirischen Kohlrauschschen Grenzgesetzes, nach welchem für sehr verdünnte Lösungen der Leitfähigkeitsdefekt, d. h. die relative Abweichung der Äquivalentleitfähigkeit von dem für unendliche Verdünnung geltenden Wert der Wurzel aus der Konzentration proportional ist, während die Dissoziationstheorie vermöge des Massenwirkungsgesetzes eine Proportionalität mit der ersten Potenz der Konzentration fordert. Was die nu-

1) P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. 24, 305, 1923.

merische Prüfung der Debyeschen Rechnung betrifft, so ist zu beachten, daß die Formeln eine noch willkürliche Konstante enthalten, nämlich einen zur Berechnung der elektrophoretischen Kraft eingeführten Ionenradius, welcher nicht identisch ist mit dem Radius, welcher aus der Beweglichkeit des Ions gemäß dem Stokesschen Reibungsgesetz folgen würde. Die numerische Prüfung besteht daher darin, daß für diesen Radius vernünftige Zahlwerte, d. h. Zahlen der Größenordnung 10^{-8} herauskommen, was in der Tat der Fall ist.

Es lag nun sehr nahe, die bei hohen Feldstärken von Herrn Wien beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit vom Standpunkt der Debye-Hückelschen Theorie zu betrachten. Qualitativ ist ein solcher Effekt aus folgender Überlegung zu erwarten: Denken wir uns die Ionenatmosphäre sehr träge und das Ion plötzlich ein großes Stück weiter gerückt, so ist ihr Einfluß in dieser Stellung nur noch sehr gering und verschwindet bei genügend großer Entfernung. Diese Überlegung, die in dieser Form einige Ähnlichkeit mit der Geschichte von Achilles und der Schildkröte hat, erhält indes erst ihre Berechtigung, wenn man etwas zahlenmäßiges über die Ausbildungszeit der Ionenatmosphäre weiß, was nunmehr durch die später zu besprechenden Rechnungen von Debye und Falkenhagen erreicht ist. Jedenfalls ist zu erwarten, daß die von der Ionenatmosphäre ausgehende Bremswirkung nicht in gleichem Maße wächst wie die Geschwindigkeit des Ions und dies folgt streng durch die Berechnung der nächsten Näherungen der Integration der Debye-Hückelschen Differentialgleichungen. Wie schon auf dem letzten Physikertag vorgetragen, erhält man so wenigstens qualitativ alle wesentlichen Züge der Beobachtungen, wie die Abhängigkeit des Spannungseffekts von der Konzentration, der Wertigkeit der Ionen, der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Was die Abhängigkeit von der Feldstärke betrifft, so ergab die Theorie nicht die beobachtete lineare Abhängigkeit. Es ließ sich aber zeigen, daß die beobachtete Gerade die Wendetangente einer nach Art eines Integralzeichens verlaufenden Kurve ist und weitere Messungen bei relativ kleinen Spannungen ergaben tatsächlich den von der Theorie geforderten Verlauf.

Diese Rechnungen wurden inzwischen von Frl. Blumentritt wesentlich verfeinert auf Grund einer von L. Onsager[1]) ausgeführten Verbesserung der Debye-Hückelschen Rechnungen. Die Debye-Hückelsche Theorie enthält in folgendem Punkt eine kleine Inkonsequenz: Die Bildung und Umbildung der Ionenatmosphäre wird wesentlich bedingt durch die Wärmebewegung. Diese ist aber bei dem herausgegriffenen Ion nicht in Rechnung gesetzt, von ihm ist angenommen, daß es geradeaus in Richtung des Feldes wandert. Nach einem von Debye stammenden Vergleich entspricht so das Ion einem sehr schweren dicken Mann, der sich durch eine durcheinander wimmelnde Menschenmenge seinen Weg bahnt. Diese Auszeichnung des herausgegriffenen Ions ist unberechtigt. Der Mann wird, da er keine größere Masse besitzt als die stoßenden Menschen, selbst hin- und hergeworfen und diese Zickzackbewegung ändert die Rechnung erheblich ab. Die so verbesserte Theorie macht die Einführung eines eigenen elektrophoretischen Radius überflüssig, es ergibt sich sehr gute Übereinstimmung, wenn man lediglich mit dem aus dem Reibungswiderstand am Lösungsmittel nach dem Stokesschen Gesetz folgenden Radius rechnet. Infolgedessen enthalten die Schlußformeln von Onsager, welche die erwähnten Resultate der Debyeschen Theorie, wie das Wurzelgesetz, unberührt lassen, keine anderen individuellen Konstanten als die für unendlich große Verdünnung geltenden Beweglichkeiten, aus denen ja vermöge des Stokesschen Widerstandsgesetzes der Radius folgt. Unter Zugrundelegung der Onsagerschen Differentialgleichungen erhält man nun für die Spannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit folgende Schlußformel: Stellt man die Spannungsabhängigkeit durch eine zweikonstantige Formel

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = A X^2 (1 - \mathfrak{B} X^2)$$

dar, so werden die Koeffizienten

$$A = 6{,}61 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1,5}}{T^{2,5} \sqrt{D}\, \sqrt{\eta \cdot f_1}\, (1 - q)^3}\, q^{2,5}\, k_1 +$$

$$+ 6{,}3 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2}\, q^{1,5} \sqrt{D}}{T^{1,5} \sqrt{\eta}\, (1 + \sqrt{q})^2 A \zeta}$$

$$k_1 = -0{,}2 \sqrt{q} + 0{,}075 + 0{,}15\, q - 0{,}025\, q^2$$

$$q = \frac{z_2 \varrho_1 + z_1 \varrho_2}{(z_1 + z_2)(\varrho_1 + \varrho_2)}$$

$$\mathfrak{B} = 1{,}09 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{D (z_1 + z_2)\, q\, k_2}{T \eta\, (1 - q)^2\, k_1}$$

$$k_2 = -0{,}00558 + 0{,}06696\, q + 0{,}10045\, q^2 - 0{,}02232\, q^3 + 0{,}00335\, q^4 - 0{,}14286\, q^{1,5}.$$

Hierin bedeuten

T die abs. Temperatur,
D die Dielektrizitätskonstante,
η die Äquivalentkonzentration, pro Liter,
z_i die Wertigkeit der Ionen,

[1]) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **27**, 388, 1926; **28**, 277, 1927.

ϱ_i ihre Reibungswiderstände bei unendlicher Verdünnung (d. h. die reziproken Werte der Beweglichkeiten),

$f_i = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$,

Λ_∞ Äquivalentleitfähigkeit bei ∞ großer Verdünnung,

ζ Viskosität des Lösungsmittels.

Wie man sieht, kommen außer der Beweglichkeit der Ionen, welche ja ohne weiteres gemessen werden können, keine individuellen Ionenkonstanten mehr vor. Die zahlenmäßige Übereinstimmung mit den Wienschen Ergebnissen, die an Hand einiger beliebig herausgegriffener Beispiele erläutert sei (Tab. I), ist so gut als man bei der immer noch starke Vereinfachungen enthaltenden Theorie nur erwarten kann.

Zahlwerte der Koeffizienten A und B für den Spannungseffekt.

Salz (in H_2O)	Äquivalentkonzentration $\eta \times 1000$	$A \cdot 10^{11}$ ber.	$A \cdot 10^{11}$ beob.	$B \cdot 10^{11}$ ber.	$B \cdot 10^{11}$ beob.
$MgSO_4$	6,05	1,12	1,49	1,25	1,7
	2,72	1,50	1,96	2,78	2,3
	1,27	2,04	2,5	5,95	6,0
K_4FeCy_6	3,63	1,07	0,88	2,14	2,3
	1,72	1,48	1,17	4,51	2,9
	0,83	2,05	(0,82)	9,36	(3,8)
$Ba_3(FeCy_6)_2$	5,15	3,19	3,9	1,67	2,1
	2,25	4,16	5,1	3,82	4,5
	0,94	5,42	5,6	9,15	7,5
Ba_2FeCy_6	5,75	4,20	6,6	2,25	3,2
	2,60	5,54	10,9	4,98	3,9
	1,08	7,20	(11,6)	11,9	(6,9)
KJ in Aceton	8,33	1,82	1,5	1,04	3,0
	3,44	2,38	1,9	2,5	3,0
	1,51	3,18	2,3	5,7	3,5

Was beweist uns nun diese Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment? Sie zeigt, daß die Berechnung der Ionenkräfte in richtiger Weise durchgeführt wurde; denn die fast quantitative Wiedergabe so verwickelter Erscheinungen, wie sie in den Wienschen Versuchen gemessen sind, ist nicht gering zu werten. Auf die nächstliegende Frage: „Wie weit sind nun nach Berücksichtigung der Debyeschen Kräfte, die Lösungen starker Elektrolyte wirklich dissoziiert?", geben diese Versuche aber zunächst noch keine Auskunft. Denn die etwa vorhandenen undissoziierten Bestandteile spielen hier überhaupt keine Rolle. Und doch zeigt die Theorie einen Weg, auf dem man diese Frage wenigstens prinzipiell lösen kann, wenn auch noch manche experimentellen Schwierigkeiten im Weg stehen. Wir müssen nämlich nur solche Bedingungen suchen, unter denen die Ionenkräfte verschwinden. Die unter solchen Bedingungen gemessene Leitfähigkeitsdifferenz zwischen endlicher und unendlicher Verdünnung gibt dann wirklich ein Maß für die vorhandenen undissoziierten Moleküle. Ehe ich aber diese Bedingungen bespreche, möchte ich, um eine klare Diskussionsbasis zu bekommen, etwas auf die Definition von „dissoziiert" und „undissoziiert" eingehen. In der alten Dissoziationstheorie stellte man sich z. B. in einer NaCl-Lösung neben den Ionen echte NaCl-Moleküle vor, genau so wie man sich auch das feste Salz aus Molekülen aufgebaut dachte. Seitdem man aber weiß, daß das Gitter des festen Salzes ein Ionengitter ist, kann man an der Existenz wirklicher NaCl-Moleküle in der Lösung zweifeln. Indes wissen wir aus den Dampfdichtemessungen von Nernst, daß der Dampf dieser Salze zweiatomig ist, so daß doch die Möglichkeit solcher Molekülbildungen auch in der Lösung immerhin nicht ausgeschlossen ist. Diese Molekülbildung ist elektrostatisch nicht zu verstehen, die Elektrostatik würde immer wieder zu den Ionenatmosphären führen, vielmehr handelt es sich hier um eine diskontinuierliche quantenhafte Änderung, wie sie jetzt durch die Arbeiten von Heitler und London[1]) mit Hilfe der Quantenmechanik dem Verständnis näher gebracht wurde. Nur solche echte chemischen Moleküle definierter Zusammensetzung sind, wenn man von Assoziationsgrad redet, als Moleküle zu zählen. Größere elektrostatisch zusammengehaltene Gebilde sind im Prinzip immer wieder durch die Debyesche Theorie zu beherrschen. In diesem Sinn will auch Bjerrum[2]), wie er an mehreren Stellen betont, seine assoziierten Ionenaggregate nur als rechnerische Hilfsgrößen gewertet wissen, nicht als „echte" chemische Moleküle. Andererseits bestreitet niemand bei den schwachen Elektrolyten, insbesondere den organischen Salzen die Existenz echter chemischer Moleküle, und die Kontinuität der Natur läßt erwarten, daß derartige Gebilde auch in den starken Elektrolyten in geringem Maß vorhanden sind.

Den bisherigen Versuchen aus Beobachtungen, bei denen die Ionenkräfte wirksam waren, rechnerisch den Beitrag dieser Kräfte abzuziehen und aus dem übrigbleibenden Leitfähigkeitsdefekt den Dissoziationsgrad zu ermitteln, haftet eine erhebliche Unsicherheit an. Es ist nicht etwa jede Abweichung vom Debyeschen Wurzelgesetz der Konzentrationsabhängigkeit auf assoziierte Bestandteile zu schieben, vielmehr stellt auch das Wurzelgesetz nur eine erste Näherungslösung für sehr verdünnte Lösungen dar. Man

1) Vgl. z. B. den Vortrag von F. London, Physik. Zeitschr. **29**, 558, 1928.

2) N. Bjerrum, Ergebn. d. exakten Naturwissenschaften **5**, 125, 1926.

muß daher, wenn man zu konzentrierteren Lösungen übergeht, die Debye-Hückelschen bzw. Onsagerschen Differentialgleichungen in bezug auf die Konzentration weiter entwickeln. Eine solche Rechnung wurde von Redlich[1]) auf Grund der ursprünglichen Debye-Hückelschen Gleichungen durchgeführt. Er kommt bei den Alkalihalogeniden bis herauf zu Konzentrationen von 1 Zehntel molar zu völliger Dissoziation. Indes reicht die Genauigkeit der auf den ursprünglichen Debye-Hückelschen Gleichungen basierenden Rechnung, in die ein elektrophoretischer Ionenradius eingeht, nicht aus, um kleine Assoziationsgrade (von der Größenordnung eines Prozents) auszuschließen.

Ganz hypothesenfrei ist dagegen folgende Überlegung, welche Onsager[2]) und unabhängig von ihm etwas später Nernst[3]) zur Abschätzung des wahren Dissoziationsgrads benützten: Haben wir zwei Salze mit gleicher Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und denselben Überführungszahlen, so sind alle in die Ionenkräfte eingehenden Größen bei beiden Salzen gleich. Zeigen sich nun bei größeren Konzentrationen Abweichungen in der Leitfähigkeit, so sind diese auf Kosten chemischer Änderungen zu setzen. In Band 28 dieser Zeitschrift ist auf S. 295 in Fig. 6 von Onsager ein solcher Vergleich durchgeführt. Die Salze sind nicht streng identisch und insofern kann man zweifeln, ob die individuellen Abweichungen der Alkalihalogenide nicht durch diese kleinen Unterschiede bedingt sind, außer allem Zweifel steht aber der abnorme Verlauf der Kurve für die Thallosalze, von denen seit langem bekannt ist, daß sie in wässeriger Lösung komplizierte Komplexe[4]) bilden. Nernst ist zu wesentlich höheren Konzentrationen gegangen, und gibt für 0,1 molare Lösungen folgende Assoziationsgrade an:

KJ	KBr	KCl	RbCl	CsCl	KNO_3	$TlNO_3$
1,1	1,7	(2)	2,6	3,1	5,2	14,4
Nach der alten Theorie:						
11	12	12	18	13	15	24,6

Diesen Zahlen liegt der aus den Verdünnungswärmen entnommene Wert einer 98proz. Dissoziation der 0,1-molaren KCl-Lösung zugrunde. Darunter stehen die aus der alten Theorie folgenden Assoziationsgrade. Im nächsten Vortrag wird diskutiert werden, inwieweit die von Nernst aus den Verdünnungswärmen entnommenen Assoziationsgrade, durch welche erst die Normierung der obigen Zahlen erreicht wird, als gesichert anzusehen sind.

Es ist jedenfalls erfreulich, daß die Theorie uns Wege zur direkten Bestimmung zeigt, indem sie die Bedingungen erkennen läßt, unter welchen die Ionenkräfte zum Verschwinden zu bringen sind. In zwei in diesem Jahr erschienenen großen Arbeiten haben Debye und Falkenhagen[1]) die Zeit berechnet, welche die Ionenatmosphäre zur Ausbildung braucht. Diese Aufgabe ist mathematisch natürlich noch viel schwieriger als die Berechnung der Verteilung der Ionenatmosphäre im stationären Zustand. Das Hauptergebnis ist, daß die Ausbildungszeit von der Größenordnung $10^{-10}/m$ (m = molare Konzentration) ist. Legen wir nun eine Wechselspannung an, deren Frequenz größer ist als diese Zeit, so sieht man schon qualitativ ein, daß die Relaxationskraft kleiner wird und bei sehr schnellem Wechsel schließlich verschwindet. Denn denken wir uns die Ionenatmosphäre ruhend, so wirkt sie zwar beim Hinweg des Ions bremsend, beim Rückweg im gleichen Maß beschleunigend. Die elektrophoretische Kraft ist dagegen im wesentlichen von der Frequenz unabhängig, da die Reibungskoppelung zwischen den Ionen und die zur elektrophoretischen Kraft führende gitterähnliche Verteilung nichts mit der Ausbildungszeit der Atmosphäre zu tun hat. In welchem Maß die Relaxationskraft dadurch frequenzabhängig wird, geht aus Fig. 4 auf S. 417 hervor.

Aber auch für den Spannungseffekt ist die Kenntnis der Relaxationszeit von Wichtigkeit: Gehen wir zu sehr hohen Feldern über, bei denen die Ionengeschwindigkeit von der Größenordnung 1 m/sec ist, so kommt das Ion schon nach Bruchteilen der Ausbildungszeit der Atmosphäre ganz außer ihren Bereich, d. h. bei den größten Geschwindigkeiten bildet sich die charakteristische Verteilung überhaupt nicht mehr aus, es verschwinden sowohl Relaxations- als elektrophoretische Kraft, so daß man bei den höchsten Feldstärken eine von den Ionenkräften befreite Leitfähigkeit mißt. Freilich darf man auch hier nicht beliebig hoch gehen — was schon durch den Durchschlag begrenzt ist — denn man kommt dann bald zu Geschwindigkeiten, bei denen nach der Hydrodynamik das Stokessche Reibungsgesetz modifiziert werden muß. Bei 1 m pro Sekunde beträgt diese Korrektur nach den Rechnungen von Oseen 1 Promille.

Gestatten Sie, daß ich zum Schluß schematisch noch einmal rekapituliere, wie das nun recht

1) O. Redlich, Physik. Zeitschr. **26**, 199, 1925; **27**, 528, 1926.
2) L. Onsager, Physik. Zeitschr. **28**, 295, Fig. 6. 1927.
3) W. Nernst, Berl. Ber. vom 19. 1. 1928.
4) Ob mit zunehmender Konzentration neutrale Molekeln oder höherwertige Ionen, die wegen ihres größeren Stokesschen Widerstands gleichfalls die Leitfähigkeit herabsetzen, entstehen, läßt sich nicht entscheiden.

1) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 401, 1928.

abgerundete Bild der elektrolytischen Leitfähigkeit in bezug auf die feineren Erscheinungen aus den Grundansätzen für die Ionenatmosphären und ihre Kräfte entwickelt wurde:

Debye-Hückelsche bzw. Onsagersche Differentialgleichungen für die stationäre Ionenwanderung

1. Näherungsintegration: Ohmsches Gesetz, Kohlrauschsches Wurzelgesetz

Entwicklung nach der Konzentration: Abweichungen vom Wurzelgesetz	Entwicklung nach der Feldstärke: Spannungseffekt

Debye-Falkenhagensche Gleichungen für die Ausbildung der Ionenatmosphäre:

Verschwinden der Relaxationskraft bei hohen Frequenzen;

Verschwinden beider Ionenkräfte bei höchsten Spannungen.

Jena, Physikalisches Institut, September 1928.

C) E. Lange (München), Neue thermochemische und refraktometrische Untersuchungen auf dem Gebiete der starken Elektrolyte.

Als der Altmeister der Elektrolytforschung, Svante Arrhenius, vor nunmehr 41 Jahren seine umwälzende Theorie (1) der elektrolytischen Dissoziation aufstellte, da ahnte er wohl nicht, daß man vier Jahrzehnte später trotz bedeutender Fortschritte auf diesem Gebiete immer noch oder wieder eifrig über fundamentale Fragen der Natur der Elektrolytlösungen diskutieren werde. Einige Namen sind es außer ihm, die ich aus einer großen Anzahl anderer als charakteristisch für die Entwicklungsphasen der Theorie noch einmal herausgreifen möchte: van't Hoff (2) hatte zunächst die Grundlage geschaffen, indem er uns lehrte, die Gesetze der idealen Gase auf die sog. ideal verdünnten Lösungen anzuwenden. Dann kam Arrhenius (1), dessen Lehre, wonach ein mehr oder weniger großer Bruchteil der gelösten Elektrolyte in Ionen gespalten ist, auch heute noch für die sog. schwachen, d. h. wenig dissoziierten Elektrolyte gilt und zu der Anwendbarkeit des chemischen Massenwirkungsgesetzes in seiner ursprünglichen Form auf die Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades führt. Ich nenne dann N. Bjerrum (3) und G. N. Lewis (4), die strenge thermodynamische Begriffe für die sog. starken Elektrolyte schufen, welche eng mit der zuerst von Sutherland (5) ausgesprochenen Annahme (3) interionischer Kräfte zwischen den durch vollkommene Dissoziation entstandenen Ionen zusammenhängen. Und endlich P. Debye (6), dem es zusammen mit E. Hückel erstmalig gelang, eine zum mindesten in sehr verdünnten Lösungen brauchbare quantitative Theorie für solche praktisch vollständig dissoziierte Elektrolyte zu entwickeln. Heute untersucht man in wieweit man die experimentell erfaßbaren Eigenschaften, vor allem der mäßig verdünnten Lösungen allein auf Grund solcher interionischer Kräfte oder durch Berücksichtigung noch anderer Faktoren, insbesondere unter der Annahme undissoziierter Anteile, erklären kann. Schon N. Bjerrum (7) glaubte, die Aktivitätskoeffizienten unter Zuhilfenahme von Ionenassoziationen besser wiedergeben zu können. Dann wurde K. Fajans (8) an Hand refraktometrischer Untersuchungen in etwas anderer Form zu der Annahme unvollständiger Dissoziation geführt. Wenig später sprach W. Nernst (9) auf Grund von thermochemischen Messungen die gleiche Vermutung aus. Und schließlich gehören wohl auch die von H. v. Halban (10) jüngst veröffentlichten Arbeiten über Absorptionsspektren von Elektrolytlösungen hierher.

Aus diesem großen theoretischen und experimentellen Material möchte ich zwei Gebiete herausgreifen, deren Bearbeitung in diese jüngste Zeit fällt: Die Thermochemie der Elektrolytlösungen, in der es sich vornehmlich um die Berechnung und Messung von integralen Verdünnungswärmen mehr oder weniger verdünnter Elektrolytlösungen handelt, mit denen ich mich im ersten Teil meines Referates beschäftigen werde.

Im zweiten Teil möchte ich dann kurz auf einige optische Untersuchungen, vor allem von Fajans und Mitarbeitern (11) eingehen, in denen die Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion von konzentrierteren Elektrolytlösungen zu Schlüssen über deren Natur herangezogen wird.

I.
Thermochemische Untersuchungen.

Was also zunächst die thermochemischen Messungen anbelangt, so handelt es sich bei den integralen Verdünnungswärmen um solche Wärmetönungen, die beim Verdünnen einer 1 Mol Salz enthaltenden Lösung bestimmter Ausgangskonzentration m bis zu unendlicher Verdünnung abgegeben werden. Nach van't Hoff sollte es überhaupt keine Verdünnungswärmen geben. Arrhenius hätte alle Verdünnungswärmen zurückgeführt auf Dissoziationswärmen von in den Anfangskonzentrationen noch vorhandenen undissoziierten Anteilen. Und nach

der Debye-Hückelschen Theorie wäre der gesamte, in einem vollkommen dissoziierten Elektrolyten meßbare Effekt durch interionische Kräfte bedingt. Die allgemeinen theoretischen Grundlagen der letzteren Auffassung sind schon in den beiden vorausgehenden Vorträgen genügend gestreift worden. Ich will daher im folgenden nur die wichtigsten Folgerungen in bezug auf die Verdünnungswärmen veranschaulichen.

Am klarsten liegen die Verhältnisse in sehr verdünnten Lösungen, z. B. bei 1,1-wertigen Salzen unterhalb 1/100 molar. Dieses Konzentrationsintervall bezeichnet man bisweilen auch als Grenzgebiet. Für wäßrige Lösungen läßt sich hier das zunächst sonderbar erscheinende Resultat ableiten (12), daß trotz oder gerade infolge der Anziehungskräfte zwischen den sich beim Verdünnungsvorgang voneinander entfernenden Ionen insgesamt eine positive Verdünnungswärme abgegeben wird. Und das kann man etwa folgendermaßen veranschaulichen. Zur Dehnung des Ionensystems allein, ausgehend von einer bestimmten Anfangskonzentration bis zu unendlicher Verdünnung, ist allerdings Dehnungsenergie aufzuwenden, was eine Abkühlung des Systems zur Folge haben müßte. Aber gleichzeitig wird in dem die Ionen umgebenden Dipolmedium Wärme entwickelt, weil die beim Verdünnungsprozeß zu der Lösung hinzukommenden Wassermoleküle zu einer Vergrößerung der Hydrathülle der Einzelionen, d. h. zu einer stärkeren Hydratation derselben führen. Und die hierbei von diesen Wassermolekülen abgegebene Wärmemenge ist bei Zimmertemperatur — man kann beinahe sagen zufällig — größer als die negative reine Dehnungsenergie, so daß insgesamt positive Verdünnungswärme auftritt.

Die Bestätigung der qualitativen Forderung eines positiven Vorzeichens der Verdünnungswärmen für sehr verdünnte Lösungen auch solcher Elektrolyte, die schon in wenig höheren Konzentrationen negative Verdünnungswärmen geben, konnte zunächst in einer Arbeit von Nernst und Orthmann (13) mangels genügender Meßgenauigkeit nicht erbracht werden. Sie gelang aber dann denselben Autoren in einer späteren Arbeit (14) und etwa gleichzeitig in einer eigenen, gemeinsam mit G. Meßner (15) durchgeführten Untersuchung. Nernst und Orthmann (16) geben die mit ihrem verbesserten Kalorimeter erreichte Genauigkeit auf rund 1/200 000 Grad an.

Zur quantitativen Prüfung zunächst der einfachen theoretischen Formeln, des sog. Grenzgesetzes, in dem der Ionendurchmesser vernachlässigt wird, ist es aber nötig, noch kleinere, unter Umständen nur etwa insgesamt 3—5 Milliontel Grad betragende Verdünnungswärmen möglichst genau zu bestimmen. In einer gemeinsam mit P. A. Leighton (17) ausgeführten Untersuchung war es nun möglich, das mit G. Meßner (15) erbaute adiabatische Differentialkalorimeter hinsichtlich seiner Genauigkeit von ursprünglich 1—2 Milliontel Grad auf etwa 1/2 Milliontel Grad zu steigern. Dieses Kalorimeter (18) ist schematisch in der Fig. 1 dargestellt. Ein Dewargefäß von etwa 2 l Gesamtinhalt ist durch eine eingekittete Thermosäule aus 1000 hintereinander geschalteten Eisen-Konstantan-Elementen, die auf einer Hartgummiplatte montiert sind, in zwei Hälften geteilt. Mittels eines geeigneten Spiegelgalvanometers konnte damit die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kalorimeterhälften auf 1 mm = 1 Milliontel Grad gemessen werden. Auf jeder Seite befindet sich, vollkommen von der Kalorimeterfüllung umgeben, eine Metallwandpipette, in der die zu verdünnende Lösung bereit gehalten wurde. Die Vermischung tritt bei gleichzeitigem Heben des oberen und unteren Pipettenstopfens ein, weil dann das von je einem Rührer dauernd in Strömung gehaltene Verdünnungswasser jeder Kalorimeterhälfte auch durch die dann offene Pipette hindurch strömen kann.

Die eigentlichen experimentellen Schwierigkeiten lagen darin, obige an sich sogar noch leicht steigerungsfähige thermometrische Empfindlichkeit durch Ausschaltung einer Reihe von Fehlerquellen auch bis zu einer ähnlich hohen kalorimetrischen Genauigkeit ausnützen zu können. Äußere Störungen, die durch Wärmeleitung aus der Umgebung des Kalorimeters herrühren können, wurden eliminiert, indem ein das Kalorimeter vollkommen umgebendes Wasserbad bis auf 1/1000 Grad genau immer auf derselben Temperatur gehalten wurde wie das Innere des Kalorimeters. Auch im Innern selbst können störende Wärmequellen vorhanden sein. So steigt die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit infolge der natürlich möglichst gering gehaltenen Rührenergie ganz langsam an; aus Trägheitsgründen bleibt aber die Temperatur der Lösungen in der Pipette trotz des guten Wärmekontaktes durch die Metallwandungen hindurch immer etwas hinter der der Kalorimeterfüllung zurück. Allein hierdurch wurde ein einseitiger Leereffekt von etwa 6 Milliontel Grad hervorgerufen. Man kann diesen Leereffekt aber dadurch umgehen, daß man ihn gleichzeitig und in gleicher Stärke in beiden Kalorimeterhälften hervorruft, indem man auf der einen Seite Lösung mit Wasser und auf der anderen in sonst ganz symmetrischer Weise Wasser mit Wasser vermischt. Zur Kontrolle, ob der Leereffekt tatsächlich symmetrisch ist und sich wirklich weitgehend heraushebt, sind mehrmals Blindversuche angestellt worden, indem beider-

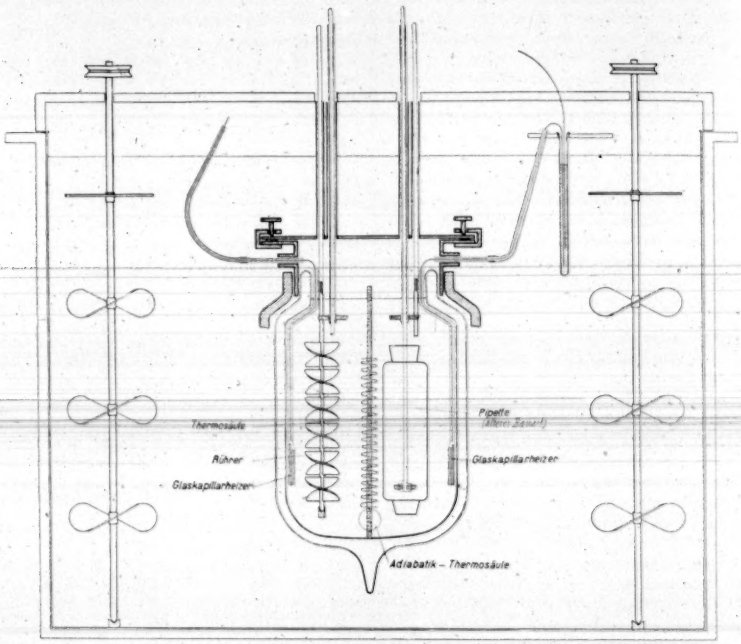


Fig. 1. Adiabatisches Differentialkalorimeter.

seits nur Wasser mit Wasser oder Lösung mit der gleichen Lösung vermischt wurde. Fig. 2 zeigt, daß die restlichen Fehler durchschnittlich nicht mehr als $^1/_2$ Milliontel Grad betragen. Vor und nach der Vermischung wurde die Galvanometerstellung alle 3 Sekunden abgelesen und auf den Zeitpunkt der Vermischung graphisch extrapoliert.

Die ganz ähnlich ausgeführten Messungen der kleinen Verdünnungswärmen seien durch die Fig. 3 charakterisiert. Wie man sieht, läßt sich die 2,5 Milliontel Grad betragende Verdünnungswärme des LiBr im Einzelversuch auf

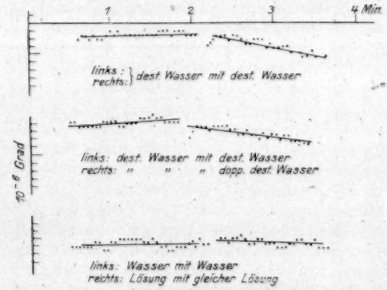


Fig. 2. Blindversuche zur Kontrolle der Symmetrie der beiderseitigen Leereffekte.

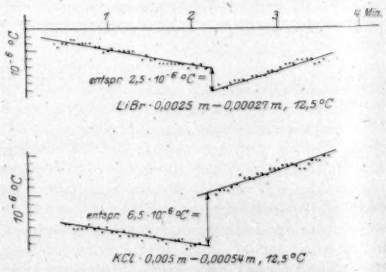


Fig. 3. Beispiele zweier kleiner Verdünnungswärmen.

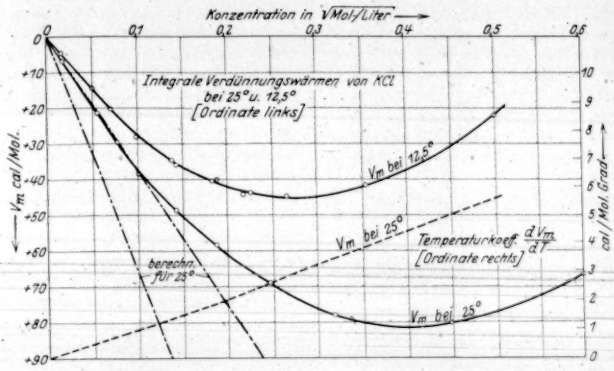


Fig. 4. Integrale Verdünnungswärmen des KCl bei 12,5 und 25° C.

etwa $^1/_2$ Milliontel Grad genau bestimmen und durch geeignete elektrische Eichung mit Joulescher Wärme in Kalorien umrechnen.

Aus der großen Anzahl von Versuchen mögen in Kürze nur einige Ergebnisse (19) herausgegriffen werden, die in enger Beziehung zu den theoretischen Forderungen für das Grenzgebiet stehen.

1. Zunächst zeigt die theoretische Formel (13, 15, 18, 22)

$$V_m = -\frac{0{,}239}{10^7}\left(\frac{\Sigma \nu_i Z_i^2}{2}\right)^{3/2}\cdot\sqrt{m}\cdot\frac{N\varepsilon^2}{D}\sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2 N}{DkT1000}}\left(1+\frac{T}{D}\frac{dD}{dT}\right)\text{cal/Mol Salz},$$

daß in sehr verdünnten Lösungen die durch interionische Kräfte bedingten Verdünnungswärmen proportional der Wurzel aus der Anfangskonzentration ansteigen sollten. Der theoretische Ausdruck der integralen Verdünnungswärmen sollte also von der Form V_m = Konstanz $\cdot \sqrt{m}$ sein. Diese Forderung ist durch die in Fig. 4 graphisch dargestellten Meßergebnisse am KCl (17) innerhalb der erreichten Genauigkeitsgrenze von etwa 5 Proz. bis ungefähr zur Konzentration m/100 bestätigt: Die V_m-Werte zeigen bei $\sqrt{m}$-Abszisse geradlinigen Anfangsgang, und zwar sowohl bei 12,5 als auch bei 25°.

2. Fordert die Theorie, daß die Verdünnungswärmen gleichwertiger, etwa 1,1-wertiger Salze sich im $\sqrt{m}$-Gebiet bei gleicher Ausgangskonzentration nicht unterscheiden. Diese Forderung ist bei einigen Salzen wie KF, KCl, CsCl, LiBr usw., wie aus Fig. 5 hervorgeht, innerhalb der bisher erreichten Genauigkeit annähernd erfüllt. KNO_3 zeigt allerdings bereits in $^1/_{100}$ m-Lösung deutliche Abweichungen von den übrigen. Doch nähert es sich in geringeren Konzentrationen den übrigen Kurven so sehr, daß man annehmen kann, daß es in noch größerer Verdünnung auch sein $\sqrt{m}$-Gebiet

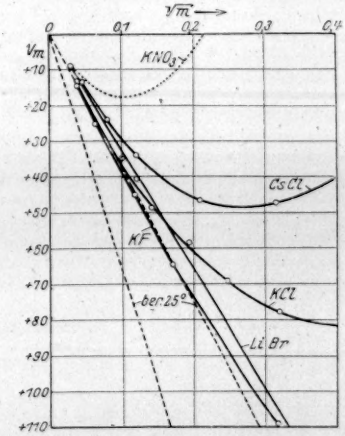


Fig. 5. Integrale Verdünnungswärmen einiger Alkalisalze bei 25° C.

erreichen und sich dann nicht mehr von anderen gleichwertigen Salzen unterscheiden würde. Beim CsCl und KCl tritt eben diese Annäherung z. B. an KF bereits bei höheren Konzentrationen auf. Auch für mehrwertige Salze hat sich in einer Reihe von Einzelmessungen annähernde Übereinstimmung, z. B. für die beiden Salze,

das 1,2-wertige Na_2SO_4 und das 2,1-wertige $Ca(NO_3)_2$ ergeben (15). Abweichungen von dieser theoretischen Forderung z. B. bei 2,2-wertigen Salzen dürften wahrscheinlich, wie beim KNO_3, so zu deuten sein, daß hier das $\sqrt{m}$-Gebiet noch nicht erreicht worden ist. Eine exaktere experimentelle Prüfung der Gleichheit der Verdünnungswärmen gleichwertiger Salze im Grenzgebiet ist im Gange.

3. Sollten sich die Verdünnungswärmen von Salzen gleicher Molarität, aber von verschiedenem Wertigkeitstypus im $\sqrt{m}$-Gebiet um ganz bestimmte, theoretisch berechenbare Faktoren unterscheiden. Dies ist tatsächlich der Fall, wenn wir z. B. die 1,1-wertige Gruppe (KCl, KF) mit der 2,1- bzw. 1,2-wertigen ($Ca(NO_3)_2$, Na_2SO_4) vergleichen. Das theoretische Verhältnis sollte sein 5,2, das experimentelle ist in annähernder Übereinstimmung damit 4,3. Noch vorhandene Abweichungen zwischen Theorie und Experiment dürften wiederum darauf zurückzuführen sein, daß bei den mehrwertigen Salzen das $\sqrt{m}$-Gebiet noch nicht erreicht ist.

4. Was nun endlich den Absolutbetrag der Konstanten k in dem theoretischen Ausdruck $V_m = k \cdot \sqrt{m}$ anbelangt, so hängt er stark von dem in dem vollständigen theoretischen Ausdruck vorkommenden Temperaturkoeffizienten dD/dT der Dielektrizitätskonstante des Mediums ab. Der dafür in erster Annäherung in Betracht kommende Betrag für das Wasser ist nun leider nur auf rund $\pm$ 8 Proz. genau bekannt; daraus folgt eine Schwankung des theoretischen Wertes der Verdünnungswärme, also der Konstanten k von rund $\pm$ 30 Proz. Zum Beispiel streuen die theoretisch zu erwartenden Verdünnungswärmen für 25° zwischen $374 \cdot \sqrt{m}$ und $661 \cdot \sqrt{m}$. (Die punktierten Linien in Fig. 5 geben die Grenzen des theoretischen Intervalles an.) Da nun der entsprechende, am KCl festgestellte experimentelle Betrag $376 \cdot \sqrt{m}$ lautet, so kann man nur sagen, daß der gemessene Wert nicht außerhalb der theoretischen Unsicherheitsgrenzen liegt.

Für große Verdünnungen führt also die experimentelle Prüfung der nach Debye-Hückel berechneten Verdünnungswärmen in mancher Hinsicht zu voller Übereinstimmung. In anderer Hinsicht stehen die Messungen angesichts der vorhandenen theoretischen und experimentellen Unsicherheiten in keinem Widerspruch zur Theorie.

Weniger übersichtlich liegen indessen die Verhältnisse in etwas höheren Konzentrationen. Hier ist in den theoretischen Formeln der Minimalabstand, bis auf den sich zwei entgegengesetzt geladene Ionen einander nähern können, nicht mehr zu vernachlässigen. Für das einfachere Gebiet der Gefrierpunktserniedrigung konnte kürzlich von H. Gronwall, V. K. La Mer und K. Sandved (20) gezeigt werden, daß die mit passend gewählten Ionendurchmessern berechneten theoretischen Daten sogar gut mit den experimentellen Messungen übereinstimmen. Auf der gleichen Grundlage kann man bei Berücksichtigung des Ionendurchmessers ableiten, daß auch die integralen Verdünnungswärmen in höheren Konzentrationen nicht mehr einfach proportional der Wurzel aus der Ausgangskonzentration ansteigen sollten. Von welcher Konzentration ab die einfache $\sqrt{m}$-Proportionalität aufhört, und wie stark die Abweichung von ihr ist, ist ganz individuell von dem mittleren Durchmesser der jeweiligen Ionen abhängig. Nun würden sich hiernach gegenüber dem einfachen $\sqrt{m}$-Gesetz wohl kleinere Verdünnungswärmen, aber keine negativen Verdünnungswärmen errechnen lassen. Für die tatsächlich beobachteten negativen Werte muß man deshalb noch andere Erklärungsmöglichkeiten in Betracht ziehen. Da es sich bei den besagten Durchmessern um hydratisierte Ionen handelt und die Hydrathülle irgendwie von der Temperatur beeinflußt werden wird, wäre es nicht ausgeschlossen, daß auch der Temperaturkoeffizient des mittleren Durchmessers von der Theorie berücksichtigt werden muß (21). Damit könnte man aber, wie Bjerrum (22) gezeigt hat, leicht negative Verdünnungswärmen formal erklären. Fernerhin ist es kaum erlaubt, in höheren Konzentrationen noch einfach mit der Dielektrizitätskonstante des Wassers und ihrem Temperaturkoeffizienten zu rechnen. Auch dadurch könnten Zusatzglieder bedingt sein und zur Erklärung qualitativer und quantitativer Abweichungen der experimentellen von den nach den einfacheren theoretischen Formeln berechneten Verdünnungswärmen herangezogen werden können (16, 22).

Eine wichtige Zusatzannahme zur Erklärung von negativen Verdünnungswärmen ist von Nernst (23) eingeführt worden. Nernst nimmt an, daß sich in den Verdünnungswärmen außer den interionischen Kräften auch Dissoziationswärmen von Resten undissoziierter Anteile bemerkbar machen. Er gelangt so z. B. für KCl bei 18° zu 2 Proz., für KNO_3 zu 5 Proz. undissoziiertem Anteil in $n/10$-Lösung.

Diese Zahlen würden übrigens der Größenordnung nach den von Bjerrum (24) angegebenen Assoziationsgraden nahekommen. Nernst (26) gibt an, daß sich zwischen den so auf Grund von Verdünnungswärmen berechneten Assoziationsgraden einerseits und einigen Eigenheiten von osmotischen und Leitfähigkeitsdaten andrerseits eine gewisse Übereinstimmung finden läßt.

Man kann wohl sagen, daß die Verdünnungswärmen in den höheren Konzentrationen qualitativ durch Überlagerung von Dissoziationswärmen verständlich gemacht werden können; bei der quantitativen Prüfung geht aber Nernst von einigen Näherungsannahmen (25) aus. Da der reine interionische Effekt in den betreffenden Konzentrationen ohnehin theoretisch nicht exakt berechnet werden kann, nimmt er erstens, gestützt auf Messungen am LiCl, $\sqrt{m}$-Proportionalität im Sinne des Grenzgesetzes bis zu relativ hohen Konzentrationen an. Hierzu ist zu sagen, daß man dies allein schon infolge des Einflusses des Ionendurchmessers nicht erwarten sollte. Und zweitens ist bei der Berechnung der in den Verdünnungswärmen enthaltenen Anteile an Dissoziationswärmen, deren Konzentrationsabhängigkeit sich nach dem Massenwirkungsgesetz zu $Q\,(1-\alpha) = K \cdot m \cdot f^2 \cdot \alpha^2$ ergibt, der Aktivitätskoeffizient f als konzentrationsunabhängig angenommen worden.

Wenn somit die Nernstsche Annahme auch noch nicht als quantitativ bewiesen gelten kann, so sprechen doch verschiedene, und zwar auch optische Daten, dafür, daß eine strenger durchgeführte Kombination der klassischen Arrheniusschen mit einer erweiterten Debye-Hückelschen Theorie über das bisherige theoretische Stadium hinausführen wird.

II.

Refraktometrische Untersuchungen.

Die Theorie der Elektrolytlösung hat sich schon frühzeitig außer auf thermodynamische und elektrische auch noch auf optische Kriterien gestützt. Sehr bekannt sind die Farbänderungen, die manche Indikatoren, z. B. Lackmus, Phenolphtalein unter gewissen Bedingungen erfahren. Solche sichtbare optische Änderungen haben sich in vielen Fällen darauf zurückführen lassen, daß z. B. schon beim bloßen Verdünnen undissoziierte Moleküle in freie Ionen dissoziieren. Nun zeigte sich, daß die starken Elektrolyte beim Verdünnen eine nur sehr geringe Änderung ihrer Farbe bzw. ihres Absorptionspektrums erfahren (27). Bisweilen sind solche geringen Änderungen mit nicht sehr genauen Methoden sogar übersehen worden. Unter dem Eindruck auch dieser Tatsachen gelangte bekanntlich Bjerrum zu der Überzeugung, daß die Gruppe der starken Elektrolyte praktisch vollkommen dissoziiert sei und daß die beobachteten Abweichungen der osmotischen und Leitfähigkeitsdaten von der nach den idealen Lösungsgesetzen berechneten Konzentrationsabhängigkeit lediglich auf interionische Kräfte zurückgeführt werden könnten. Nicht das unwichtigste Argument unter den ja schon eingangs erwähnten Bedenken gegen diese extreme Theorie ist die Tatsache, daß mit schärferen Meßmethoden sich unter Umständen doch eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit der optischen Eigenschaften der Lösungen nachweisen ließ. Hierher gehören vor allem die Absorptionsmessungen von H. v. Halban und J. Eisenbrand (11, 28) und die refraktometrischen Untersuchungen von K. Fajans, H. Kohner und W. Geffcken (29). Es sei allerdings von vornherein nicht verschwiegen, daß es sich dabei meist um relativ hohe Konzentrationen, über 1 normal handelt, in denen die im ersten Teil meines Referates erwähnten thermochemischen Daten theoretisch nicht mehr überschaubar sind. Ein wichtiges Kriterium der Halbanschen Untersuchungen, ob undissoziierte Anteile vorhanden sind oder nicht, besteht in folgendem: Nehmen wir an, daß sowohl die undissoziierten Moleküle eines gelösten Elektrolyten als auch die freien Ionen spezifische Absorptionsspektren besitzen, und daß sich die Kurven der Extinktionskoeffizienten der beiden extremen Spektren bei irgendeiner Wellenlänge schneiden. Wenn nun mit immer größerer Verdünnung mehr und mehr Moleküle in Ionen dissoziieren, so wird auch das Absorptionsspektrum der betreffenden Lösung, stets auf ein Mol bezogen, immer mehr vom Molekülspektrum in das Ionenspektrum übergehen. Der resultierende Extinktionskoeffizient wird sich also bei allen Wellenlängen stetig ändern — mit einer Ausnahme: dort, wo sich schon die beiden reinen Spektren schneiden würden, wird auch im Laufe der Verdünnung keine Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten zu beobachten sein. Umgekehrt kann man daher das Auftreten eines solchen exakten, mehrfachen Schnittpunktes im Laufe der Verdünnung als eine starke Stütze für die Annahme diskreter Molekülumwandlungen ansehen. Halban und Eisenbrand glauben nun, u. a. aus ihren recht genauen Messungen an manchen starken Elektrolyten wenigstens in mittleren Konzentrationen mit einer gewissen Annäherung solche Schnittpunkte entnehmen zu können. Das in dieser Hinsicht vorliegende Material dürfte aber wohl noch nicht zu einer endgültigen Entscheidung im Sinne des Vorhandenseins undissoziierter Moleküle in starken Elektrolyten ausreichen.

Eine weitere optische Stütze für die Annahme der Existenz undissoziierter Anteile erblickt nun Fajans in den Ergebnissen seiner mit Kohner und Geffcken ausgeführten refraktometrischen Untersuchungen (29). Wenn auch diese Messungen im engen Zusammenhang mit den Vorstellungen von der Deformation der Atome und Ionen stehen, so sei doch gleich eingangs erwähnt, daß die noch zu besprechenden Schlüsse

auch weitgehend unabhängig von den letzteren theoretischen Gesichtspunkten gezogen werden können und sich zum großen Teil einfach auf Grund optischer Analogien zwischen Salzlösungen und Säurelösungen ergeben.

Zum besseren Verständnis aber werde ich zunächst einige Grundlagen der Fajansschen Deformationsbetrachtungen kurz andeuten. Gehen wir zu dem Zweck von den auf die einzelnen Ionen bezogenen Molrefraktionswerten aus, wie sie in der Fig. 6 graphisch dargestellt sind. Diese von Fajans und G. Joos (30) abgeleiteten Molrefraktionswerte R der freien gasförmigen Ionen geben ein Maß für die Beweglichkeit ihres Elektronengebäudes im elektro-

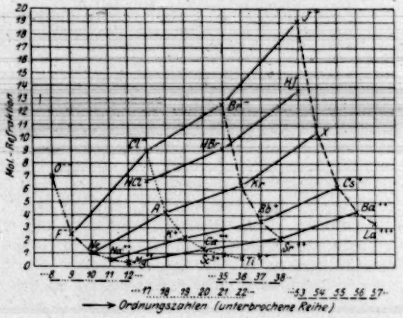


Fig. 6. Molrefraktion von einigen Gasen und gasförmigen Ionen.

magnetischen Feld an; je größer R ist, um so stärker verschieblich ist das Gebilde. Wir sehen z. B. an dem Vergleich des Jods mit dem Chlor, daß die Molrefraktion um so größer ist, je größer der Ionendurchmesser ist, je weniger fest also die Außenelektronen gebunden sind.

Nun geht Fajans von der Vorstellung aus, daß z. B. die Elektronenhülle der Anionen durch ein sich näherndes positives Kation noch fester gebunden wird, und erklärt damit, daß die Molrefraktion des Anions, des Cl, beim Übergang zum HCl geringer wird. Und zwar ist es einleuchtend, daß diese Verminderung der Refraktion um so größer ist, je lockerer die Elektronen gebunden waren, je größer also die ursprüngliche Refraktion des Anions selbst ist. Die Refraktion z. B. des großen freien Jodions wird durch den stark deformierend, verfestigend wirkenden H-Kern bei der Bildung von Jodwasserstoff weit stärker vermindert als die des kleineren Chlorions beim Übergang zum Chlorwasserstoff. Ferner ist die Verfestigung des Anions um so größer, je stärker das elektrische Feld des aktiven Kations wird, also je größer seine positive Ladung und je kleiner sein Radius ist. Im letzteren Falle kann eben das Kation näher an das deformierbare Anion gelangen. Auch dafür ließen sich experimentelle Beispiele anführen.

Im Gegensatz zu dieser Refraktionsverminderung bei der Deformation eines Anions wird die Elektronenhülle eines Kations unter dem Einfluß eines sich nähernden negativen Anions

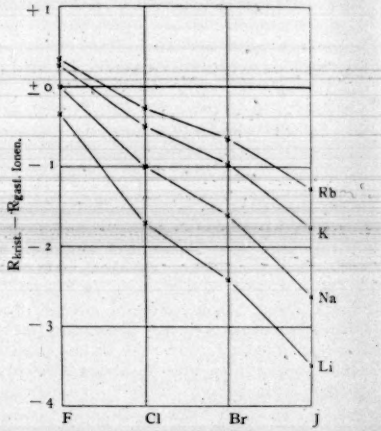


Fig. 7. Änderung zu Molrefraktion beim Übergang: Gasförmige Ionen → Kristall.

eine Abstoßung, eine Lockerung erfahren; die Molrefraktion des Kations wird also dabei etwas, wenn auch im allgemeinen weniger stark, vergrößert werden. Wieder ist natürlich dieser Effekt um so erheblicher, je kleiner das in diesem Fall aktive Anion und je größer das passive Kation ist.

Daß sich in Wirklichkeit meist beide Effekte, der stärkere negative und der meist schwächere positive Effekt überlagern, sehen wir am besten an Hand der in Fig. 7 dargestellten Gesamtänderung der Molrefraktion beim Übergang von freien gasförmigen Ionen zum festen Kristall: Bei den großen Anionen (Jod) starke Verminderung der Refraktion durch Verfestigung, und zwar um so stärker, je kleiner das Kation ist. Bei den größeren Kationen dagegen (Rb) macht sich unter dem Einfluß der kleineren Anionen (Fluor) schließlich der entgegengesetzte, positive Effekt infolge der Lockerung der Elektronen des Kations bemerkbar, so daß bei KF und RbF insgesamt ein deutlich positiver Gesamteffekt herauskommt.

Wenden wir uns nun zunächst der Besprechung

Tabelle I.

Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion von Säure- und Salzlösungen.

	$R_{H^+_{gel.}}$	R_{X^-}	$(R_{H^+_{gel.}} + R_{X^-})$ vollk. dissoz.	ΔR $[HX_{und.} - (H^+_{gel.} + X^-)_\infty]$	R_{HX} undissoz.	ΔR $[NaX_{5n} - (Na^+ + X^-)_\infty]$
HJ	− 0,6	+ 19,24	+ 18,64	**− 4,90**	+ 13,74	**− 0,225**
HBr	− 0,6	+ 12,67	12,07	**− 2,93**	9,14	**− 0,085**
HCl	− 0,6	+ 9,07	8,47	**− 1,80**	6,67	**− 0,053**
HAzet.	− 0,6	+ 14,36	13,76	**− 0,74**	13,02	**− 0,05**
HNO_3	− 0,6	+ 11,01	10,41	**− 0,4**	10,0	**− 0,027**
$^1/_2 H_2SO_4$	− 0,6	+ 7,42	6,82	**− 0,07**	6,75	**0,0**
$HClO_4$	− 0,6	+ 13,25	12,65	**+ 0,6**	13,20	**+ 0,042**

der Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion von wäßrigen Säurelösungen zu. Hier wissen wir von vornherein, daß z. B. $HClO_4$ in sehr verdünntem Zustand (Molrefraktion $R = 12{,}65$) vollkommen dissoziiert, in 100 proz. Lösung, d. h. in reinem flüssigen Zustand ($R = 13{,}20$) aber größtenteils undissoziiert ist. Da der H-Kern selbst keine Elektronen, also keine Molrefraktion besitzt, kann der in der Tabelle I Spalte 5 angegebene Effekt, der einer Zunahme der Molrefraktion der Perchlorsäure um + 0,6 Einheiten beim Übergang von unendlicher Verdünnung bis zur wasserfreien Säure entspricht, nicht nur auf den sicher negativen Teileffekt der Verfestigung des Anions durch den Wasserstoffkern beruhen. Es muß vielmehr bei wäßrigen Lösungen noch in Betracht gezogen werden, daß jedes Ion, vor allem das kleine freie Wasserstoffion selbst, auf das umgebende Wasser eine verfestigende, also die Refraktion vermindernde Wirkung ausübt. Dem freien hydratisierten H-Ion entspricht eine negative Refraktion von — 0,6 (Spalte 2) Einheiten. Gibt nun der H-Kern beim Übergang zum Anion unter Bildung des neutralen Moleküls seine Wasserhülle, wenigstens zum Teil, frei, so wird hierdurch ein positiver Teilbetrag der Gesamtrefraktion um die besagten 0,6 Einheiten auftreten, und dies kommt zu der erwähnten Verminderung der Refraktion des Anions infolge seiner Verfestigung hinzu. Je nachdem, ob der letztere, der Anionenverfestigung entsprechende negative Effekt zahlenmäßig größer oder kleiner als der positive Effekt von 0,6 Einheiten bei der Dehydratation des H-Kernes ist, ist der Gesamtbetrag noch negativ oder schon positiv. In Spalte 5 der Tabelle I sieht man, daß die Gesamtänderung der Refraktion unter Umständen, vor allem bei den großen, leicht deformierbaren Halogenionen, in den wäßrigen Säurelösungen mit steigender Konzentration stark negativ ist. Bei der Perchlorsäure aber, die ein sehr wenig deformierbares Anion besitzt, tritt praktisch nur der positive Effekt von seiten des vom H-Ion freigegebenen Wassers in Erscheinung.

Nun haben die Untersuchungen von Fajans, Kohner und Geffcken mit genauen Meßmethoden ergeben, daß auch in den konzentrierten Lösungen der Salze kleine aber deutliche Änderungen der Molrefraktion auftreten, wie z. B. aus der Fig. 8 hervorgeht.

Experimentell festgestellt wurde der Brechungsindex und die Dichte der Lösungen oberhalb 2-normal. Die daraus unter Abzug der Refraktion des Wassers berechnete Molrefraktion des gelösten Salzes, die also den Hydratationseffekt mit einschließt, wurde jeweils bis zu unendlicher Verdünnung extrapoliert. Die dann erhaltenen Werte erweisen sich bis auf eine Einheit der zweiten Dezimale als vollkommen additiv aus den Einzelwerten für die freien gelösten Ionen zusammengesetzt. In der Fig. 8 ist nun die Änderung der Molrefraktion der gelösten Salze bei steigender Konzentration gegenüber diesen auf unendliche Verdünnung bezogenen Werten aufgetragen, und zwar in Einheiten der zweiten Dezimale. Man sieht, daß z. B. die Molrefraktion bei KF um 0,13 Einheiten ansteigt, dagegen bei NaJ um mehr als 0,3 Einheiten abnimmt, wenn man von unendlicher Verdünnung bis zur Sättigungskonzentration übergeht.

Vergleichen wir nun einmal diese Effekte in den Salzlösungen zunächst mit den schon erwähnten bei den Säuren und dann mit denen, die bei der Bildung fester Kristalle aus freien Ionen auftreten. Zu dem Zweck sei zunächst auf Spalte 5 und 7 der Tabelle I hingewiesen. In Spalte 5 sind die Änderungen der Refraktion der Säuren beim Übergang von unendlicher Verdünnung zu 100 proz. Säure angegeben; in Spalte 7 stehen die ganz entsprechenden Werte für die zugehörigen Na-Salze von unendlicher Verdünnung bis zu 5-normaler Lösung. Aus diesen beiden Zahlenreihen erkennt man, daß zwischen beiden Refraktionsänderungen auffallende Ähnlichkeit nach Vorzeichen und relativer Abstufung besteht. Da nun die Ursache bei den Säuren sicher mit der Bildung undissoziierter Moleküle zusammenhängt, zieht Fajans den

Schluß, daß auch die zahlenmäßig kleineren Differenzen bei den Na-Salzen und damit natürlich bei allen starken Elektrolyten auf eine teilweise Assoziation zu undissoziierten Anteilen zurückzuführen sind. Es sei dabei hervorgehoben, daß

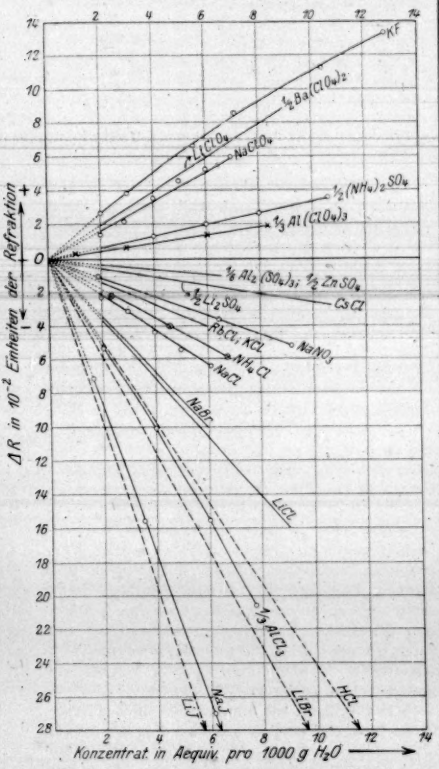


Fig. 8. Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molrefraktion gelöster Elektrolyte.

dies ein reiner Analogieschluß ohne Rücksicht auf die damit zusammenhängenden Deformationsvorstellungen wäre.

In die gleiche Richtung weist auch der andere Vergleich der Effekte in den Salzlösungen (Fig. 8) mit denen bei der Kristallbildung (Fig. 7). Man sieht, daß z. B. NaJ und LiJ in beiden Fällen eine stark negative Veränderung der Refraktion aufweisen, die hauptsächlich von der starken passiven Verfestigung des großen J-Ions durch die kleinen Na- bzw. Li-Ionen herrührt. Andererseits ist bei KF in beiden Fällen ein positiver Effekt zu beobachten.

Diese Änderungen der Refraktion bei der Bildung des festen Kristalles und bei der des natürlich hydratisierten Moleküls werden nun ähnliche Abstufungen aufweisen, zumal eine Ähnlichkeit zwischen beiden auch an anderen Eigenschaften z. B. hinsichtlich Gitterenergie und Ionisierungsenergie des dampfförmigen Moleküls, zum Ausdruck kommt. Auch aus diesem zweiten Vergleich zieht Fajans den Schluß, daß die optischen Effekte in Lösungen durch das Vorhandensein solcher Kombinationen von entgegengesetzt geladenen Ionen bedingt sind, die ohne Zwischenschaltung von Wassermolekülen aneinanderstoßen, die wir also als undissoziierte Anteile bezeichnen wollen.

Ein Einwand wäre vielleicht noch möglich, daß nämlich die Veränderung der Refraktion in den Salzlösungen durch die zwischen den gelösten Ionen durch das Wasser hindurch wirkenden interionischen Kräfte hervorgerufen sein könnten. Wenn man auch diese Erklärungsmöglichkeit noch nicht vollkommen bündig ausschließen kann, so werden doch von Fajans eine Reihe von Gegengründen angeführt, auf Grund deren er die letztere Erklärungsmöglichkeit nicht als wahrscheinlich ansieht. Einer dieser Gründe läuft darauf hinaus, daß etwaige durch solche interionische Kräfte in den Lösungen bedingte optische Effekte noch kleiner sein müßten als die beobachteten Daten. Denken wir uns zu dem Zweck die Ionen in einer 5-*n* NaJ-Lösung in erster Näherung gittermäßig in der Lösung verteilt, so kann man den mittleren Ionenabstand zu 5,5 Å berechnen, der also 1,7 mal größer wäre als im festen NaJ-Kristall (3,2 Å). Da nun nach den experimentellen Daten die Verminderung der Refraktion eines Anions, hier des J-Ions, umgekehrt proportional mit der 4. Potenz des Abstandes (31) verläuft, so wäre bei 1,7-fachem Abstand im Vakuum die Refraktionsverminderung 8,3-mal kleiner als im Kristall (aus Fig. 7 zu 2,67 zu entnehmen), also 2,67 : 8,3 = 0,32.

Der so berechnete Wert müßte aber aus einem anderen Grunde noch weiter vermindert werden, und zwar deshalb, weil in der Lösung die Anziehungskräfte durch die zwischen den Ionen liegenden Wassermoleküle stark vermindert werden, während dies natürlich im Kristall nicht der Fall ist. Man wird hierbei natürlich kaum mit der Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers rechnen können. Wenn wir aber sogar mit dem gewiß gering geschätzten Wert $D = 5$ statt 80 rechnen, so ist einzusehen, daß der eben berechnete Wert der Refraktionsverminderung noch merklich kleiner werden muß, sagen wir etwa auf — 0,06 Einheiten sinkt. Dieser geschätzte

Wert ist nun aber gegenüber der beobachteten Verminderung von 0,27 (aus Fig. 8) wesentlich zu klein.

Würde man nun noch schätzungsweise den mit der teilweisen Dehydratation der Ionen, vor allem des Na-Ions, beim Assoziationsvorgang verbundenen optischen Effekt in der Hydrathülle selbst berücksichtigen wollen, so könnte dieser zwar zahlenmäßig kleine, aber positive Teilbetrag den Wert — 0,06 nur noch mehr ins Positive verändern, also noch mehr vom gemessenen Wert — 0,27 entfernen. Und so kommt Fajans zu dem Schluß, daß die Lösungseffekte nicht durch interionische Kräfte, die durch Wasser hindurch wirken, bedingt sein können. Als wahrscheinliche Erklärung würde demnach die Annahme bestehen bleiben, daß in konzentrierten Salzlösungen merkliche undissoziierte Anteile vorhanden sind, bei denen sich jedenfalls zwischen den Ionen keine Wassermoleküle mehr befinden. Genaueres läßt sich allerdings über die Natur dieser Anteile von diesem Gesichtspunkt aus wohl nicht aussagen.

Fassen wir also das thermochemische und optische Ergebnis zusammen, so zeigt sich folgendes: In sehr verdünnten Lösungen sprechen die Messungen der Verdünnungswärmen in einigen wesentlichen Zügen für die Richtigkeit der Debye-Hückelschen Theorie, in anderer Hinsicht, solange wenigstens keine genaueren theoretischen Daten berechnet werden können, keineswegs dagegen. In größeren Konzentrationen treten nicht unerwartete Abweichungen vom einfachen $\sqrt{m}$-Gesetz auf. Die Annahme merklicher Mengen undissoziierter Moleküle auch in Lösungen der starken Elektrolyte läßt sich zwar bisher weder durch thermochemische noch durch optische Kriterien streng beweisen. Doch scheint eine Reihe von Tatsachen für diese unvollständige Dissoziation zu sprechen, und damit wäre eine schon lange Zeit gesuchte, aus thermodynamischen Gründen geforderte Brücke zwischen den starken und den schwachen Elektrolyten geschaffen.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-Chemische Abteilung.

Literatur.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 631, 1887.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 481, 1887.
3) Proc. 7. Int. Congr. Appl. Chem., Sect X, London 1909. Zeitschr. f. El.-Chem. **18**, 470, 1912.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 129, 1907; Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 1631, 1912.
5) Phil. Mag. **14**, 1, 1907.
6) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923; **25**, 97, 1924.
7) Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. **7**, 9. Heft, 1926.
8) Trans. Farad. Soc. **23**, 357, 1927.
9) Zeitschr. f. El.-Chem. **33**, 428, 1927.
10) Lit. siehe Zeitschr. f. El.-Chem. **34**, 489, 1928.
11) Lit. siehe Zeitschr. f. El.-Chem. **34**, 502, 1928.
12) N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. **119**, 147, 1926; E. Lange, Zeitschr. f. El.-Chem. **33**, 431, 1927. Dort auch weitere Literatur.
13) Ber. Berl. Akad. S. 51, 1926.
14) Ber. Berl. Akad. S. 136, 1927.
15) Naturwiss. **15**, 521, 1927.
16) Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 183, 1927.
17) Zeitschr. f. El.-Chem. **34**, 566, 1928.
18) Weitere Einzelheiten: Zeitschr. f. El.-Chem. **33**, 431, 1927; **34**, 566, 1928. Fortschr. d. Chem., Phys., phys. Chem. **19**, Heft 6. Berlin 1928.
19) Siehe auch a. a. O. Anm. 15, 17, 18; sowie die Arbeiten von Nernst und Mitarbeitern, z. B. 9, 14, 16.
20) Physik. Zeitschr. **29**, 358, 1928.
21) Ph. Groß und O. Halpern, Physik. Zeitschr. **26**, 403, 1925.
22) Trans. Farad. Soc. **23**, 445, 1927.
23) A. a. O. Anm. 9.
24) A. a. O. Anm. 7.
25) Siehe auch Anm. 17, 18.
26) Zeitschr. f. physik. Chem. **135**, 237, 1928.
27) N. Bjerrum, D. kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter (7) **4**, 1, 1906.
28) Zeitschr. f. physik. Chem. **132**, 401, 433, 1928.
29) Trans. Farad. Soc. **23**, 357, 1927. Zusammenfassung und ausführliche Literaturangaben in Zeitschr. f. El.-Chem. **34**, 502, 1928.
30) Zeitschr. f. Phys. **23**, 1, 1924.
31) K. Fajans, Zeitschr. f. physik. Chem. **130**, 724, 1927.

Diskussion.

Herr Falkenhagen: Ich möchte mir eine ergänzende Bemerkung zu den Ausführungen des Herrn Joos erlauben. Die für die Debyesche Theorie charakteristische Ionenatmosphäre ermöglicht ein Verständnis der Wienschen Kurve in ihrem ganzen Verlauf. Die Rechnungen sind unter gewissen Vernachlässigungen (Verzicht auf die hydrodynamische Korrektion der Stokesschen Reibungskraft, was für sehr kleine Geschwindigkeiten auf eine Vernachlässigung der Elektrophorese hinausläuft und auf die Onsager-Korrektion infolge der Brownschen Bewegungsschwankungen der Ionen) für den Spezialfall symmetrischer Elektrolyte mit Ionen gleicher Beweglichkeit durchgeführt[1]). Für kleine Geschwindigkeiten ist die Relaxationskraft proportional dem Geschwindigkeitswert. Legt man immer höhere und höhere Feldstärken an, so biegt die Kurve der Relaxationskraft um und nähert sich für ganz hohe Felder einem Grenzwert.

Mit anderen Worten die Leitfähigkeit wächst bis zu dem Wert λ_∞, der der unendlichen Ver-

[1]) Näheres s. in der demnächst in der Physik. Zeitschr. erscheinenden Notiz.

dünnung entspricht. Sehen wir uns die Kurven an, die den Quotient

$$\frac{\text{Leitfähigkeitsdefekt für Feld } E}{\text{Leitfähigkeitsdefekt für das Feld } E = 0} = \delta$$

als Funktion der Feldstärke darstellen, so erkennen wir, daß δ mit wachsendem Feld gegen Null strebt, während es sich für ganz schwache Feldstärken der Eins nähert. Für sehr geringe Konzentrationen strebt die δ-Kurve rascher gegen Null als für sehr hohe Konzentrationen, was damit im Zusammenhang steht, daß im ersten Fall die Relaxationszeit der Ionenwolke größer ist als im letzteren. Dies steht im Einklang mit den Ausführungen von Herrn M. Wien. Für unsere speziellen Elektrolyte zeigt sich ein intimer Zusammenhang des Wieneffekt mit dem Dispersionseffekt bei schwachen Feldstärken. Man hat sich nur in den Dispersionskurven zur qualitativen Erfassung der Abhängigkeit des Wieneffekts von Konzentration, Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, Temperatur, Wertigkeit usf., statt der Kreisfrequenz die Feldstärke zu denken. Vermutlich besteht dieser Zusammenhang auch für nichtsymmetrische Elektrolyte.

Ja überdies, die Debyesche Elektrolyttheorie ist sogar imstande, die Dispersion der Leitfähigkeit bei sehr hohen Feldern oder kurz ausgedrückt die Dispersion des Wieneffekts zu deuten. Die bremsende Relaxationskraft steigt dann für große $\omega\Theta$ (ω = Kreisfrequenz, Θ = Relaxationszeit) wieder linear mit der Feldstärke, allerdings erheblich weniger an, biegt ebenfalls um, wie wir das im stationären Fall auseinandergesetzt haben. Es ist der Theorie also möglich, die Überlagerung der Frequenzabhängigkeit über die Feldabhängigkeit zu erfassen.

Herr Orthmann: Nernst hat seine Rechnungen mit Absicht bei den 1—1 wertigen Salzen so durchgeführt, daß möglichst wenig mehr oder weniger willkürliche Korrektionen angebracht wurden. Bei den 2—2 wertigen Salzen scheinen nach im Gange befindlichen Messungen die Rechnungen nicht mehr so einfach durchführbar zu sein.

Herr Lange: Auf die Bemerkung von Herrn Orthmann möchte ich mir die Erwiderung gestatten, daß ich in meinem Vortrage wohl nur zu erwähnen vergessen habe, daß die von Nernst eingeführten Näherungsannahmen natürlich als solche erkennbar sind. Die Festlegung auf das LiCl als undissoziierte Ausgangssubstanz hat aber doch gewisse Schwierigkeiten. Auch wenn die Durchmesser der hydratisierten Alkali-Ionen sämtlich gleich wären, wäre eine $\sqrt{m}$-Proportionalität des Debyeeffektes bis zu so hohen Konzentrationen kaum zu verstehen. Und was die in den Nernstschen Rechnungen angenommene Konzentrationsunabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten anbelangt, so wäre wohl diese Näherungsannahme heute nicht mehr nötig gewesen.

J. Malsch (Köln), Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldstärken. II.

1. Vor kurzer Zeit ist eine Methode beschrieben worden[1]), die es gestattet, die Dielektrizitätskonstanten[2]) von Flüssigkeiten in sehr hohen elektrischen Feldern (von der Größenordnung 100000 V/cm) zu messen, selbst dann, wenn die Leitfähigkeit der betreffenden Flüssigkeiten verhältnismäßig groß (etwa $\lambda = 10^{-6}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$) war. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl beim Wasser als auch beim Glyzerin keine meßbare Änderung der DK selbst bei Feldstärken von etwa 100000 V/cm auftraten. Dabei hätten sich Änderungen von etwa 5 pro Mille noch bemerkbar machen müssen. Nach der Dipoltheorie von P. Debye ist jedoch eine Abnahme der DK mit wachsender Feldstärke zu erwarten. Um nun den Debyeschen Dipoleffekt der also sehr klein ist, doch zu finden, mußte die Meßgenauigkeit noch erheblich gesteigert werden. Versuche in dieser Richtung mit einer anderen Methode sind schon früher angedeutet worden[1]). In der folgenden Arbeit soll über neuerdings mit der früher beschriebenen verbesserten Methode ausgeführte Messungen berichtet werden.

1) J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 841, 1927.
2) In dieser Arbeit soll für Dielektrizitätskonstante immer die Abkürzung DK geschrieben werden.

2. Zur Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung wird schematisch durch Fig. 1 wiedergegeben. Sie hat gegenüber der alten Versuchsanordnung insofern eine Abänderung erfahren, als die alte Vergleichsmethode durch eine Substitutionsmethode ersetzt wurde (Fig. 1). Ähnlich wie in den früheren Anordnungen wurde ein Kondensator C über eine Selbstinduktion L, eine Funkstrecke F und die Stromverzweigungen R_1, C_{R_1} und R_2, C_{R_2}, bzw. R_2, C_{R_2} entladen. Die Stromeffekte in den beiden Verzweigungen wurden genau wie in der früheren Arbeit durch Koppelung mit einer Baretteranordnung über die

1) J. Malsch, l. c. S. 877.

Koppelungswiderstände ϱ_1 und ϱ_2 gemessen und auf Gleichheit eingestellt. Der Kondensator C_{R_1} parallel R_1 war jetzt im Gegensatz zur ursprünglichen Anordnung ein fester Kondensator. Parallel R_2 wurden jetzt abwechselnd veränderliche Vergleichskondensatoren C_v wie sie in Fig. 3 der früheren Arbeit abgebildet sind, und der zu messende Kondensator C_x in den Schwingungskreis eingeschaltet. Im übrigen war die Versuchsanordnung ungeändert.

Als Hauptfehlerquelle wurde in der früheren Arbeit der störende Einfluß der Leitfähigkeit der

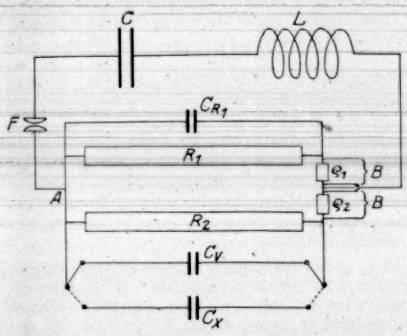


Fig. 1.

zu untersuchenden Substanzen angegeben[1]). Wenn also die Meßgenauigkeit gesteigert werden sollte, mußte vor allem dieser Effekt möglichst herabgedrückt werden[2]).

Früher ist gezeigt worden[3]), daß bei einer gleichzeitigen Änderung der DK und der Leitfähigkeit, also bei gleichzeitiger Änderung von Kapazität und Widerstand eine Kompensation erzielt wird durch eine Änderung ΔC_v der Vergleichskapazität C_v, die gegeben ist durch[4]):

$$\frac{\Delta C_v}{C_v} = \frac{\Delta C_x}{C_x} - \frac{C_x^2}{C_v^2} \frac{L C p\,(4\pi\lambda)^2}{\varepsilon^2} \frac{\Delta W}{W} \qquad (1a)$$

oder, wenn $C_x = C_v$ ist:

$$\frac{\Delta C_v}{C_v} = \frac{\Delta C_x}{C_x} + \frac{L C p\,(4\pi\lambda)^2}{\varepsilon^2} \frac{\Delta \lambda}{\lambda}. \qquad (1b)$$

In diesen Formeln bedeuten:

W = Widerstand des zu untersuchenden Gefäßes C_x.

$p = \frac{W}{R}$

λ = Leitfähigkeit | der zu untersuchenden

ε = DK | Substanz.

Ferner ist gesetzt: $R_1 = R$; $R_2 = \frac{RW}{R+W} = R \cdot \frac{p}{1+p}$.

Wie aus dieser Formel hervorgeht, hängt die „Leitfähigkeitswirkung" außer von den Konstanten ε und λ der zu untersuchenden Flüssigkeit noch von den Parametern des Schwingungskreises ab. Es ergeben sich daher für die Verbesserung der Methode zwei sogleich zu besprechende Gesichtspunkte:

a) Es müssen die Parameter im Schwingungskreis möglichst günstig gewählt werden.

b) Die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit muß möglichst verringert werden.

a) Es ist also notwendig, zunächst einmal die Empfindlichkeit der Methode auf Widerstandsänderung ΔR_2 mit der auf Kapazitätsänderungen ΔC_v zu vergleichen und durch passende Wahl der Parameter eine möglichst hohe Empfindlichkeit gegenüber Kapazitätsänderungen und gleichzeitig eine möglichst geringe Empfindlichkeit hinsichtlich Widerstandsänderungen zu erzielen. Es konnte experimentell erreicht werden, daß eine kleine Widerstandsänderung $\frac{\Delta R_2}{R_2}$ eine kleine Kapazitätsänderung derselben Größe $\frac{\Delta C_v}{C_v}$ im Parallelzweig gerade kompensierte:

$$\frac{\Delta R_2}{R_2} + \frac{\Delta C_v}{C_v} = 0.$$

Da in unseren Versuchen sich infolge des Wieneffektes nur W ändert, während die übrigen Widerstände konstante Drahtwiderstände sind, täuscht also der „Leitfähigkeitseffekt" eine Kapazitätsänderung vor von der Größe:

$$\left(\frac{\Delta C_v}{C_v}\right)_\lambda = -\frac{R}{R+W}\frac{\Delta W}{W} = +\frac{R}{R+W}\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$

In den hier in Frage kommenden Versuchen war etwa:

$$R = 300\,\Omega$$
$$W \geqq 24000\,\Omega,$$

also wird:

$$\left(\frac{\Delta C_v}{C_v}\right)_\lambda \leqq \frac{1}{80}\frac{\Delta \lambda}{\lambda}.$$

1) Neben dem Debye-Effekt tritt bei hohen Feldstärken bekanntlich auch ein Leitfähigkeitseffekt (Wieneffekt) auf.

2) Diese Ausführungen beziehen sich hauptsächlich auf die mit Wasser ausgeführten Messungen, da sie aber allgemein gelten, seien sie hier mit behandelt.

3) J. Malsch, l. c. S. 863.

4) Diese Formeln gelten nur unter gewissen Bedingungen für die Koppelung und die Konstanten des Meßkreises. Näheres vgl. l. c. S. 859.

Beträgt der Wieneffekt größenordnungsmäßig einige Prozent[1]), setzen wir etwa $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0{,}04$, so ergibt sich

$$\left(\frac{\Delta C_v}{C_v}\right)_\lambda \leq \frac{1}{2000} = 0{,}05 \text{ Proz.}$$

Der Leitfähigkeitseffekt wird sich also in unseren Messungen bei der jetzigen Anordnung selbst dann nicht störend bemerkbar machen können, wenn die Meßgenauigkeit etwa 0,1 Proz. beträgt.

b) Da versucht werden muß, die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Substanzen möglichst herabzudrücken, konnten als Meßkondensatoren

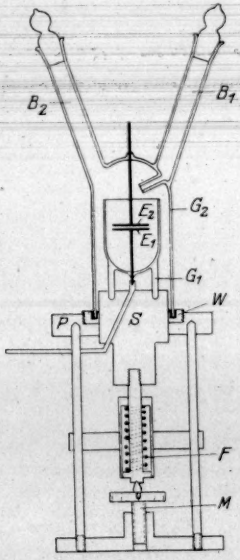


Fig. 2.

nicht mehr die früher beschriebenen Gefäße benutzt werden. Es mußten vielmehr in Glasgefäße eingeschmolzene Platinelektroden verwandt werden. Eine zweckmäßige Konstruktion der neuen Gefäße zeigt Fig. 2. Das Glasgefäß G_1, in welches die untere Elektrode E_1 eingeschmolzen ist, wird in einen Hartgummisockel S fest eingekittet. Der Hartgummisockel seinerseits wird von einer Feder F gegen eine Mikrometerschraube M gedrückt, welche fest mit dem äußeren Teil des Gefäßes verbunden ist. Die zweite Elektrode E_2 wurde in ein Glasgefäß G_2 eingeschmolzen, welches in ein Hartgummigewinde W eingekittet wurde. Dieser äußere Teil des Gefäßes konnte dann in die Hartgummiplatte P des feststehenden Teils eingeschraubt werden. Durch Einfügung des Gewindes war eine bequeme Reinigung des Gefäßes jederzeit möglich, ohne daß die verkitteten Teile voneinander getrennt zu werden brauchten. Die Verkittung war notwendig, um eine genaue Parallelität der beiden Elektroden zu erzielen. Die Justierung geschah in der Weise, daß die Einkittung des äußeren Gefäßteiles vorgenommen wurde, während beide Elektroden genau aufeinander lagen. Mit Hilfe der Mikrometerbewegung M_e, die eine genaue Parallelverschiebung der unteren Platte bewirkt, konnte dann leicht und sehr genau jeder gewünschte Abstand erzielt werden. Der kleinste benutzte Abstand betrug etwa 0,2 mm. Die Platten hatten einen Durchmesser von 20 mm und 12 mm. Das Gefäß G_2 war mit zwei Ansätzen B_1 und B_2 versehen, um die zu untersuchenden Flüssigkeiten direkt in das Gefäß hinein destillieren zu können. Der Abstand des unteren Teils des Gefäßes von der eigentlichen Meßanordnung (Platinplatten), war so groß, daß ein kapazitiver Einfluß auf die übrigen Teile der Versuchsanordnung ausgeschlossen war. Außerdem war infolge der Art der Konstruktion das Gefäß gegen äußere Temperaturschwankungen sehr unempfindlich. Auf gute Temperaturkonstanz muß besonders geachtet werden, da bei dem kleinen zu erwartenden Effekt sehr kleine Temperaturschwankungen die Messungen schon beträchtlich fälschen können. Die Leitfähigkeit des in diesen Gefäßen untersuchten Wassers betrug etwa:

$$\lambda = 1{,}0 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}.$$

3. Ausführung der Messungen. Meßgenauigkeit.

Die Messungen im einzelnen wurden ähnlich wie in der früheren Arbeit ausgeführt. An Stelle der alten Vergleichsmethode trat jetzt eine Substitutionsmethode entsprechend der früher angegebenen Widerstandsmethode[1]). Diese Me-

1) In der Tat ist der Wieneffekt hier jedenfalls noch sehr viel kleiner als er oben abgeschätzt wurde. Nach M. Wien (Ann. d. Phys. **83**, 357—358, 1927) nimmt die Größe des Effektes ab mit wachsender Verdünnung der Elektrolytlösungen. Die bei hohen Spannungen beobachtete molekulare Leitfähigkeit nähert sich sehr wahrscheinlich der mit gewöhnlichen Methoden beobachteten molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Da wir es hier mit dem möglichst „reinen" Lösungsmittel zu tun haben, ist der Zustand der „unendlichen Verdünnung" jedenfalls vollständig erreicht.

1) J. Malsch und M. Wien, Ann. d. Phys. **83**, 305, 1927.

Tabelle I.

Prüfung der als Vergleichskapazitäten benutzten Kondensatoren.

$C = 3200$ cm, $C_v = 200$ cm, $R = 300$ Ohm.

Funkenstrecke	2 mm	3 mm	5 mm	6 mm	
Stellung des Vergleichskondensators[1]:	3,50	3,48	3,53	3,53	Mittel 3,51
Abweichungen vom Mittelwert in cm	−0,033	−0,099	+0,066	+0,066	
Abweichungen vom Mittelwert in Proz.	−0,02	−0,05	+0,03	+0,03	

Maximale Abweichungen der Werte untereinander: 0,08 Proz.
„ „ „ „ vom Mittelwert: 0,05 „

thode hat den Vorteil, daß alle Fehlerquellen, die etwa in der Unsymmetrie der Anordnung, insbesondere der Empfangsanordnung vorhanden sein können und wie sie früher besprochen worden sind, von vornherein ausgeschaltet werden. Solche Fehler mußten sich natürlich bei der jetzigen erhöhten Meßgenauigkeit in viel stärkerem Maße bemerkbar machen[2]). Die Ausführung der Messungen geschah in der Weise, daß die Galvanometerausschläge bei zwei verschiedenen Stellungen des Vergleichskondensators gemessen wurden, die so gewählt wurden, daß der beim Einschalten des Meßgefäßes C_x erhaltene Galvanometerausschlag zwischen den beiden nur sehr wenig voneinander verschiedenen und sehr kleinen Ausschlägen der Vergleichskondensatoren $C_v{}^1$ und $C_v{}^2$ lag. Durch Interpolation wurde dann der Wert der kompensierenden Kapazität erhalten.

Bevor nun mit den eigentlichen Messungen begonnen wurde, war noch nachzuweisen, daß die benutzten Vergleichskondensatoren unabhängig von der Funkenspannung genau gemessen werden konnten[3]). Um diesen Nachweis zu führen, wurde mit der Substitutionsmethode die verschiedensten hier als Vergleichskondensatoren dienende Kapazität (z. B. die Kondensatoren Fig. 2, 3 der früheren Arbeit, Dubilier-Kondensatoren, Luftkondensatoren usw.) miteinander verglichen, und zwar so, daß auch die Kondensatoren C_{R_1} und C_v miteinander vertauscht wurden. Ein Beispiel einer solchen Messung ist in Tabelle I dargestellt. Man sieht, daß irgendeine Abhängigkeit von der Feldstärke nicht vorhanden ist. Tabelle I gibt zugleich ein Bild von der Genauigkeit der Einzelmessungen.

Jetzt konnte mit den eigentlichen Messungen begonnen werden. Um kleine Versuchsfehler (z. B. Temperaturänderungen) zu kontrollieren, wurden die Messungen so ausgeführt, daß abwechselnd bei hohen und niedrigen Feldstärken gemessen wurde. Wie dies im einzelnen zu verstehen ist, zeigt als Beispiel die folgende Meßreihe Tabelle II.

Tabelle II.

Beispiel einer Meßreihe, Alkohol.

$C = 3200$ cm, $R_1 = 300$ Ohm, $C_{R_1} = 180$ cm, $W = 30000$ Ohm.

Einstellung des Vergleichskondensators für:

$C_{v_1}: 3{,}6$ $C_{v_2} = 4{,}0$ $C_{v_3} = 4{,}4$.

Funkenstrecke	Galvanometerausschläge bei: C_v	C_v	C_v	C_x	Wert der kompensierenden Kapazität.
2	2,8	—	7,9	3,0	3,63
5	—	19,6	31,6	23,7	4,14
5	—	19,6	31,6	25,7	4,20
2	2,8	—	7,9	3,1	3,65
4	7,8	14,9	22,4	12,9	3,89
4	—	14,9	22,4	13,6	3,93
2	2,6	5,4	—	3,1	3,69
3	4,5	10,0	—	7,3	3,80
6	20,4	34,2	49,4	50,2	4,42
6	—	34,2	47,2	50,2	4,34
3	4,0	9,2	—	6,5	3,79
4	6,6	13,7	—	13,0	3,96
2	2,75	5,1	—	3,0	3,64
7	Durchschlag				—

Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Tabelle III nochmals zusammengestellt:

1) Die Angaben in dieser und den folgenden Tabellen beziehen sich auf die Teilung des Vergleichskondensators. Eine Änderung von C_v um 0,1 Skalenteile in der Richtung der größeren Zahlen entspricht einer Verkleinerung der Kapazität um 0,33 cm.

2) Es sei bemerkt, daß die Messungen auch nach der Substitutionsmethode ausgeführt werden konnten, indem die eben erwähnten Fehler durch Korrektionen berücksichtigt wurden.

3) Insbesondere ist darauf zu achten, daß keine Sprühwirkungen bei hohen Spannungen auftreten.

Tabelle III.

Ergebnisse von Tabelle II.

Alkohol, $C_R = 180$ cm.

$F =$	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm	6 mm	7 mm
Kompensierende Kapazität	3,63 3,65 3,69 3,64	3,80 3,79	3,89 3,93 3,96	3,14 4,20	4,42 4,34	Durchschlag
Mittel	3,65	3,795	3,93	4,17	4,38	

Maximale Abweichungen der Werte voneinander bei: $F = 6$ mm

$$\Delta C_v = 0{,}08 = 0{,}26 \text{ cm} = 0{,}15 \text{ Proz.}$$

Die folgenden Tabellen IV und V zeigen in derselben Weise die Ergebnisse von Messungen mit Nitrobenzol und Wasser.

Aus den Tabellen II bis V ist wiederum die Meßgenauigkeit der Methode ersichtlich. Die maximalen Abweichungen der Werte untereinander sind stets kleiner als zwei Promille. Die wahrscheinlichen Fehler der Mittelwerte sind also jedenfalls kleiner als ein Promille. Dieses Resultat stimmt mit dem der Tabelle I überein. Die in Tabelle I angegebenen Einzelwerte sind durch Beobachtung der Galvanometerausschläge einer etwa gleich großen Zahl von Funkenentladungen ermittelt, wie die in den letzten Zeilen der Tabellen III—V angegebenen Mittelwerte. Eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit bei den soeben beschriebenen Versuchen durch Vergrößerung der Zahl der Einzelbeobachtungen war nicht möglich, da bei längerer zeitlicher Ausdehnung der Meßreihen oft kleine Änderungen im Meßkondensator auftraten[1]).

4. Ergebnisse der Messungen. Vergleich mit der Dipoltheorie von P. Debye.

Aus den Tabellen II—V ist bereits ersichtlich, daß die Kapazitäten C_v und somit auch die DK der untersuchten Substanzen mit wachsender Feldstärke kleiner werden. Nach der Dipoltheorie ist eine solche Abnahme der DK auch zu erwarten, und zwar verlangt die Dipoltheorie eine Abnahme, die dem Quadrate der elektrischen Feldstärke proportional ist[2]). Stellt

Tabelle IV.

Nitrobenzol, $C_R = 180$ cm.

$F =$	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm	6 mm	7 mm	8 mm	9 mm
Kompensierende Kapazität	3,54 3,63	3,695 3,715 3,63	3,73 3,71	3,89 3,82 3,79	3,90 3,93 3,83	3,96 3,97 3,97	4,17 4,11	Durchschlag
Mittel	3,59	3,68	3,72	3,83	3,89	3,97	4,14	

Maximale Abweichungen der Werte untereinander bei: $F = 5$ mm und $F = 6$ mm

$$\Delta C_v = 0{,}1 = 0{,}33 \text{ cm} = 0{,}18 \text{ Proz.}$$

Reihenfolge der Messungen: $F = 2, 2, 4, 3, 5, 5, 3, 5, 4, 6, 6, 7, 7, 6, 7, 3, 8, 8$ mm.

Tabelle V.

Wasser, $C_R = 285$ cm.

$F =$	2 mm	3 mm	3,5 mm	4 mm	4,5 mm	5 mm
Kompensierende Kapazität	2,48 2,53 —	2,75 2,72 2,615 —	2,745 2,895 —	2,94 —	3,02 2,97 —	Durchschlag
Mittel	2,505	2,695	2,82	2,94	2,995	

Maximale Abweichungen der Werte untereinander bei: $F = 3{,}5$ mm

$$\Delta C_v = 0{,}15 = 0{,}49 \text{ cm} = 0{,}17 \text{ Proz.}$$

Reihenfolge der Messungen: $F = 2; 3{,}5; 3; 3{,}5; 2; 3; 4; 4{,}5; 3; 4{,}5$ mm.

1) Die Meßgenauigkeit der Methode an sich kann sehr wohl noch gesteigert werden, doch wird ihr bei der Anwendung auf die Messung der DK gut leitender Substanzen vor allem auch durch das Auftreten des Wieneffektes bereits eine Grenze vorgeschrieben (vgl. Abschnitt 2a).

2) Die Dipoltheorie ist für den Fall hoher elektrischer Felder bisher nur für nicht assoziierte Flüssigkeiten entwickelt worden. Es kann daher ein Vergleich auch nur mit dieser Theorie durchgeführt werden.

Tabelle VI.

Äthylalkohol, $C_R = 180$ cm.

F	C_R beob.[1])	C_R ber.[1])	$100\,\frac{C_{v_0} - C_v}{C_{v_0}}$ beob.	$100\,\frac{C_{v_0} - C_v}{C_{v_0}}$ ber.	Δ Proz. quadr.	Δ' Proz. linear.
0	—	3,570	—	0,00	—	—
2	3,65	3,662	0,15	0,17	− 0,02	+ 0,05
3	3,795	3,778	0,41	0,38	+ 0,03	− 0,01
4	3,925	3,939	0,65	0,68	− 0,03	− 0,11
5	4,17	4,147	1,10	1,06	+ 0,04	+ 0,01
6	4,38	4,400	1,48	1,52	− 0,04	+ 0,06

Tabelle VII.

Nitrobenzol, $C_R = 180$ cm.

F	C_R beob.[1])	C_R ber.[1])	$100\,\frac{C_{v_0} - C_v}{C_{v_0}}$ beob.	$100\,\frac{C_{v_0} - C_v}{C_{v_0}}$ ber.	Δ Proz. quadr.	Δ' Proz. linear.
0	—	3,592	—	0,00	—	—
2	3,59	3,625	0,00	0,06	− 0,06	+ 0,05
3	3,68	3,667	0,16	0,14	+ 0,02	+ 0,05
4	3,72	3,725	0,24	0,24	0,00	− 0,03
5	3,83	3,800	0,44	0,38	+ 0,06	0,00
6	3,89	3,892	0,55	0,55	0,00	− 0,06
7	3,97	4,000	0,70	0,75	− 0,05	− 0,08
8	4,14	4,125	1,01	0,98	+ 0,03	+ 0,07

Tabelle VIII.

Wasser, $C_R = 285$ cm.

F	C_R beob.[1])	C_R ber.[1])	$100\,\frac{C_{v_0} - C_{v_0}}{C_{v_0}}$ beob.	$100\,\frac{C_{v_0} - C_v}{C_{v_0}}$ ber.	Δ Proz. quadr.	Δ' Proz. linear.
0	—	2,410	—	0,00	—	—
2	2,505	3,532	0,11	0,14	− 0,03	0,00
3	2,695	2,686	0,33	0,32	+ 0,01	− 0,02
3,5	2,82	2,785	0,47	0,43	+ 0,04	0,00
4	2,94	2,900	0,61	0,57	+ 0,04	+ 0,03
4,5	2,995	3,028	0,68	0,72	− 0,04	− 0,02

1) Die Angaben der Spalten 2 und 3 beziehen sich auf die Teilung des Vergleichskondensators. Vgl. Anm. zur Tabelle I.

man die Werte C_v der Tabellen II—V als Funktion der Quadrate der Funkenspannung, die der Feldstärke proportional ist, dar, so erhält man die Figuren 3—6, und zwar sind in Fig. 4—6 die in den Tabellen III—V angegebenen Mittelwerte eingetragen, während in Fig. 3 zur Illustration der Genauigkeit der Einzelmessungen nochmals sämtliche beobachteten Einzelmessungen der Tabelle II angegeben sind. Die Geraden in den Figuren lassen erkennen, daß in der Tat innerhalb der Fehlergrenzen (Maximale Fehler der Mittelwerte kleiner als 1 Promille) die von Debye geforderte Abhängigkeit der DK von der Feldstärke vorhanden ist. Zur besseren Übersicht sind in den Tabellen VI—VIII die Ergebnisse nochmals zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Funkenlängen, in der zweiten

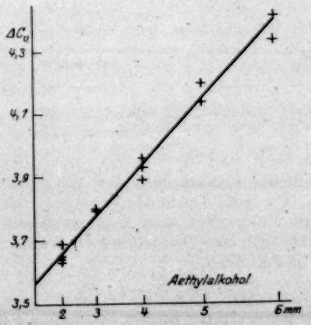


Fig. 3.

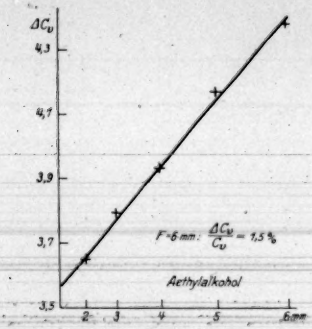


Fig. 4.

die beobachteten Kapazitätsänderungen und in der dritten Spalte die nach der Formel:

$$C_{v_F} = C_{v_0}(1 - a F^2) \qquad (1)$$

berechneten Werte eingetragen. Die beiden folgenden Spalten enthalten dann die beobachteten und berechneten Werte für die relativen Änderungen der Kapazitäten oder der DK. In der vorletzten Spalte sind die Abweichungen Δ der berechneten von den beobachteten Werten in Prozenten angegeben.

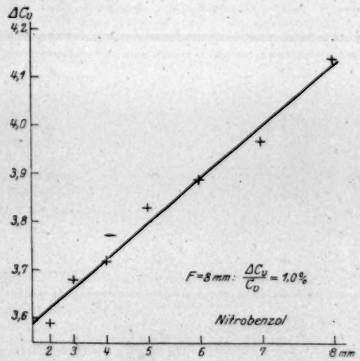


Fig. 5.

Man sieht, daß die Werte Δ immer durchaus innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit liegen. Da die Gesamtänderungen der DK außerordentlich klein sind, liegt die Vermutung nahe, daß auch eine Darstellung der beobachteten Werte in der Form:

$$C_{v_F} = C_{v_0}(1 - \beta \cdot F) \qquad (2)$$

möglich wäre. In der letzten Spalte der Tabellen VI—VIII sind deshalb die den Werten Δ entsprechenden Werte Δ', die nach der Formel (2) sich ergeben, dargestellt. Man sieht, daß beim Alkohol, wo die gemessenen Änderungen am größten sind, eine solche Darstellung innerhalb der Fehlergrenzen nicht möglich ist, ebenso zeigten wiederholte Messungen am Nitrobenzol[1]), daß die Werte Δ' systematisch von den Beobachtungen abweichen[2]), so daß auch hier eine lineare

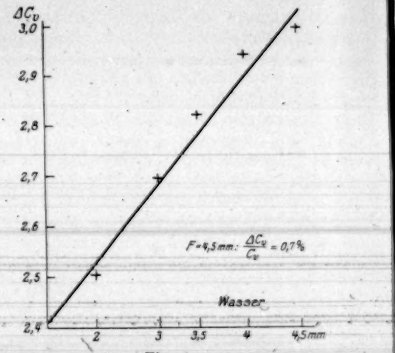


Fig. 6.

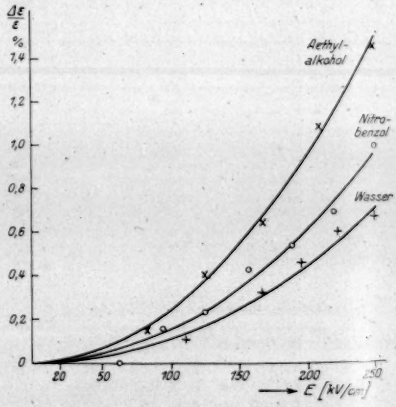


Fig. 7.

Darstellung unmöglich ist. Nur für Wasser sind die Gesamtänderungen $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ so klein, daß eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln (1) und (2) nicht getroffen werden kann. Fig. 7

1) In dieser Arbeit sind nur einzelne Beispiele von Meßreihen aufgeführt.

2) Die Werte Δ' für große und kleine Werte von F sind stets positiv, die mittleren Werte stets negativ.

zeigt nochmals die Ergebnisse der Messungen, aus denen ohne weiteres ersichtlich ist, daß die Debyesche Dipoltheorie qualitativ durchaus in Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Resultaten sich befindet. Als Abszissen sind in dieser Fig. direkt die „mittleren Feldstärken", die für die Versuche maßgebend sind, und deren Berechnung aus der Funkenspannung in der früheren Arbeit gegeben worden ist[1]), aufgetragen. Aus Fig. 7 geht hervor, daß der Effekt nicht, wie man etwa erwarten könnte, mit wachsender DK zunimmt, sondern im Gegenteil abnimmt[2]). Die Absolutwerte des Effektes sind außerordentlich klein, für Wasser z. B. findet sich für 100000 V/cm: $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = 0{,}7$ Proz.

Mit der früher beschriebenen Anordnung, die nur auf 5 Promille genau zu messen gestattete, konnte dieser Effekt nicht gefunden werden[3]).

Die sehr kleinen Absolutwerte $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ und auch die Abnahme des Effektes mit wachsender DK lassen vom Standpunkt der Dipoltheorie unbedingt auf Assoziation der Moleküle schließen. Daher ist auch eine Berechnung des Dipolmomentes aus den Messungen nicht möglich, und andererseits muß die Berechnung des zu erwartenden Effektes zu anderen Werten führen, als sie sich aus den Beobachtungen ergeben[4]).

1) Vgl. J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 867, 1927.

2) Vor kurzem hat Wo. Ostwald (Zeitschr. f. Kolloidchemie **45**, 78, 1928) in einer sehr reichhaltigen Zusammenstellung auf den Zusammenhang zwischen Molekularpolarisation und DK verschiedener Substanzen aufmerksam gemacht. Trägt man die Molekularpolarisation als Funktion der Dielektrizitätskonstante auf, so findet man, daß die so erhaltene „Mittelwertskurve" ein Maximum für Werte der DK besitzt, die ungefähr zwischen $\varepsilon = 10$ und $\varepsilon = 20$ liegen und die nach der Seite der größeren DK hin wieder langsam abfällt. Die Vermutung, daß zwischen den oben angeführten Beobachtungen und dem Verhalten der Molekularpolarisation ein Zusammenhang besteht, liegt daher nahe.

3) Vgl. J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 879, 1927.

4) Eine solche Berechnung liefert für Wasser für 100000 V/cm einen Wert, der etwa 100fach größer ist als der beobachtete Wert. Meine früheren theoretischen Berechnungen, die in der Hauptsache zur Orientierung über die Größenordnung der etwa zu erwartenden Effekte dienen sollten, sowie der Schlußsatz des ersten Absatzes der Zusammenfassung meiner Arbeit, welcher lautet: „Diese Ergebnisse sind mit der Debyeschen Theorie nicht zu erklären" haben zu dem Mißverständnis Anlaß gegeben: ich halte die Dipoltheorie als solche nicht auf die von mir untersuchten Flüssigkeiten für anwendbar. Indessen habe ich die Möglichkeit, mit Hilfe von Assoziationserscheinungen die früheren Resultate durch die Dipoltheorie zu erklären, schon auf S. 877 meiner Arbeit mit folgenden Worten ausgesprochen: „Wie die Versuche auf Grund der Dipoltheorie Debyes theoretisch zu deuten wären, ließe sich vielleicht durch eine gründliche theoretische Untersuchung besonders der Assoziationserscheinungen und der Art, wie die Dipole sich zusammenschließen, diskutieren. Selbstverständlich kann bei höheren Feldstärken der Debyesche Effekt sehr wohl noch eintreten."

Debyes Formeln für Flüssigkeiten enthalten bekanntlich neben der einen Voraussetzung über die Dipolstruktur der Molekeln, noch die andere davon unabhängige Voraussetzung, daß die gegenseitige Wirkung der Moleküle mit Hilfe der Clausius-Mosottischen Hypothese berechnet werden könne. Auf Grund dieser zweiten Annahme folgt für die von mir untersuchten Flüssigkeiten ein sehr hoher Wert für das innere Feld und diese Besonderheit ist maßgebend dafür, daß die Formeln in unserem Falle einen Effekt berechnen lassen, der viel größer ist als der Sättigungseffekt in normalen Flüssigkeiten, wie z. B. Äthyläther. Es wird also empfehlenswert sein, die Tatsache, daß nach meinen Messungen eine so große Verstärkung des Effektes als rechnerisch erwartet wird, nicht besteht, darauf zurückzuführen, daß die Berechnung des inneren Feldes im Falle der von mir untersuchten, stark assoziierten Flüssigkeiten, in anderer Weise erfolgen muß, während die Dipoltheorie als solche nicht berührt wird. Außerdem kann sich die Stärke der Assoziation mit der Feldstärke ändern.

5. Zusammenfassung.

Die Abhängigkeit der DK von der elektrischen Feldstärke wird für Wasser, Nitrobenzol und Alkohol untersucht. Es zeigt sich, daß eine Darstellung in der Form:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \alpha F^2)$$

möglich ist, in Übereinstimmung mit der Debyeschen Theorie. Der Effekt ist um so größer, je kleiner die DK ist, so daß vom Standpunkt der Dipoltheorie aus auf Assoziationserscheinungen geschlossen werden muß. Der Absolutwert des Effektes beträgt bei etwa 250000 V/cm für Wasser: $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = 0{,}7$ Proz., für Nitrobenzol $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = 1{,}0$ Proz. und für Alkohol $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = 1{,}5$ Proz.

Nach der einfachen Debyeschen Theorie (ohne Berücksichtigung von Assoziationserscheinungen) wären wesentlich größere Werte zu erwarten.

Herrn Professor Försterling, Köln, der mir die Mittel seines Instituts in weitestem Maße zur Verfügung stellte, möchte ich ebenso wie der Helmholtzgesellschaft für die Überlassung eines großen Funkeninduktors meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität, den 15. Juli 1928.

A. Nikuradse (München), Elektrizitätsleitung und Entladung in dielektrischen Flüssigkeiten.

Inhalt: Ausbildung der Stromspannungsverhältnisse und die darauf folgende Entladung. Ionenleitung und Ionenkonstanten. Zusammenhang zwischen $J=f(U)$-Kurven, Durchschlagsspannung, Zähigkeit, Temperatur und Druck.

Bei diesem Bericht soll es weniger darauf ankommen, eine Theorie der Elektrizitätsleitung und der Entladungen in dielektrischen Flüssigkeiten darzulegen, als gesicherte experimentelle Tatsachen mitzuteilen, weil es gerade bei dielektrischen Flüssigkeiten sehr schwierig ist, reproduzierbare Bedingungen zu schaffen. Für das exakte Studium der elektrischen Verhältnisse

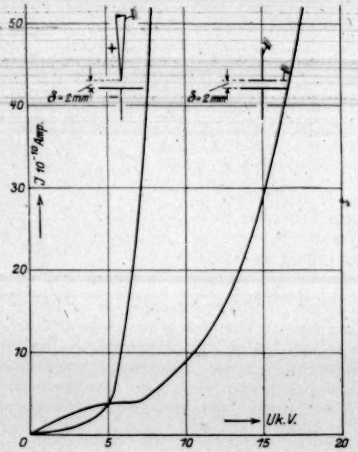


Fig. 1.

in dielektrischen Flüssigkeiten muß man diese Flüssigkeiten sehr sorgfältig reinigen. Durch Stromdurchgang erzielt man die Reproduzierbarkeit der $J=f(U)$-Kurven, ohne die jede Messung hinfällig ist. Bei nicht genügend gut gereinigten oder ungereinigten Flüssigkeiten sieht die Stromspannungscharakteristik anders aus, als bei sehr gut gereinigten. Im ersten Fall tritt kein Sättigungsstrom auf, dank der elektrolytischen Beimengungen (Elektrolyt). Dagegen in extrem gereinigten Flüssigkeiten tritt die Sättigung des Stromes mit der Spannung auf; sie stehen in ihrem elektrischen Verhalten den dichten Gasen näher. Die $J=f(U)$-Kurve bei Plattenelektrodenanordnung zeigt (Fig. 1), daß im Gebiet der ganz niedrigen Feldstärken in extrem gut gereinigtem Mineralöl das Ohmsche Gesetz erfüllt ist. Bei weiterer Steigerung der Feldstärke wächst der Strom langsamer, bis er bei noch weiterer Spannungszunahme konstant wird (Sättigungsstrom). Wird die Feldstärke noch weiter gesteigert, so wächst der Strom mit der Spannung sehr stark. Kurz vor der Entladung steigt der Strom oft auch ohne Spannungssteigerung an, worauf die Entladung erfolgt. (Bei Elektrodenanordnung Spitze gegen Platte zeigt sich diese Erscheinung nicht. Ist die Spitze sehr scharf, so läßt sich die Glimmspannung messen.) Die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes und das Auftreten des Sättigungsstromes lassen sich ionentheoretisch gut deuten, analog wie in Gasen. Bis zu Feldstärken einschließlich des Sättigungsstromgebietes spielen die primären Ionen, die durch spontane Ionisation und radioaktive Strahlen gebildet werden, eine Rolle. Erst bei Feldstärken über dem Sättigungsstromgebiet werden neue, sekundäre Ionen ins Leben gerufen, die den starken Anstieg des Stromes mit der Spannung bei diesen hohen Feldstärken verursachen. Kurz vor der Entladung können sich die Ionen auch ohne Spannungssteigerung vermehren und dadurch vielleicht auch die Entladung einleiten; denn es erfolgt ja unmittelbar darauf die Entladung. Die Beziehung zwischen Ionenstrom und Spannung bei den Feldstärken über dem Sättigungsstromgebiet läßt sich durch den Ausdruck

$$J = A \cdot e^{CU} = f(\delta) \cdot e^{CU}$$

darstellen. In der logarithmischen Darstellung $\lg J = f(U)$ ergeben diese Kurven Gerade, die durch Veränderung der Elektrodenentfernung δ parallel zueinander verschoben werden (Maßstabänderung). Durch Veränderung der Elektrodenentfernung δ wird der Faktor A beeinflußt $A = f(\delta)$. Die Konstanten A, C kann man zahlenmäßig bestimmen. Bemerkenswert ist dabei, daß die Höhe der Leitfähigkeit für die Entladungsspannung keine Rolle spielt, soweit sie das Feld nicht wesentlich verzerrt. Das besagen die folgenden experimentellen Ergebnisse (Tabelle):

1. Durch Reinigung der Flüssigkeit wird ihre Leitfähigkeit λ herabgesetzt, zugleich die Durchschlagsspannung U_d gesteigert, aber U_d steigt nicht in demselben Maße wie λ fällt; und umgekehrt durch Verunreinigung oder elektrolytische Zusätze wird die Leitfähigkeit gesteigert und zugleich die Entladungsspannung herabgesetzt, aber bei weitem nicht in demselben Maß.

2. Mit der Temperatur T steigt die Leitfähigkeit; auch U_d steigt in vielen Ölsorten zwischen 20° und 60—80° C.

Tabelle.

Einfluß von	auf Leitfähigkeit λ	auf Durchschlagspannung U_d	auf Ionenkonstanten
Reinigung	verkleinert	vergrößert	— — — —
Stromdurchgang	verkleinert	vergrößert, aber nicht in demselben Maß wie λ fällt	— — — —
Feuchtigkeit und Verunreinigung der Flüssigkeit und der Elektroden	vergrößert	verkleinert	— — — —
Polarität bei Λ^{E}		wächst etwas mit der Temperatur	— — — —
Anmerkung:	$\lambda^+ < \lambda^-$	$U_d^+ > U_d^-$	
Bei $+\Lambda^{E} \to \lambda^+$; U_d^+	Durch viele Durchschläge ändert sich die Polarität		
$-\Lambda^{E} \to \lambda^-$; U_d^-	$\lambda^+ > \lambda^-$	$U_d^+ < U_d^-$	
	hängt vom Spitzenelektrodenmaterial ab		
Elektrodenmaterial	$\lambda_{Ag} < \lambda_{Fe}$	$U_{dAg} > U_{dFe}$	
Temperatur	vergrößert Temperaturkoeff. positiv	Bei vielen Transformatorenölen gibt es zwischen 20° und 120° C ein Maximum. Beim Hexan, Hylol und einigen Ölen fällt U_d zwischen 20° und 120° C; kein Maximum	abhängig
Druck zwischen 760 und 3 mm Hg bei $\overset{\text{Hg}}{\Lambda}$	konstant	steigt mit dem Druck	unabhängig
Leitfähigkeit	— — — —	Bei konstanter Temperatur beobachtet man die Zunahme von U_d mit abnehmendem λ, aber bei weitem nicht in demselben Maß wie λ abnimmt	
		Mit steigender Temperatur steigt λ; gleichzeitig beobachtet man bei vielen Ölsorten, daß U_d zwischen 20° und (60—80° C) wächst	
		λ ist mit dem Druck konstant; U_d steigt mit dem Druck	

3. Die Leitfähigkeit erwies sich unabhängig vom Druck p zwischen 3 und 760 mm Hg, dagegen steigt die Entladungsspannung U_d mit dem Druck.

Die Tatsache, daß die Stromstärke auf die Entladungsspannung keinen Einfluß hat, darf uns nicht zu der Annahme verleiten, daß die Ionisierung mit dem Entladungsphänomen nichts zu tun hätte, denn alle charakteristischen Erscheinungen, die man durch Aufnahme der $J = f(U)$-Kurven bei konstanter Temperatur und konstantem Druck feststellt, sind auch bei den Entladungsspannungen vorhanden: Polarität, Umkehrung der Polarität, Einfluß des Reinheitsgrades der Elektroden und der Flüssigkeit, Einfluß des Elektrodenmaterials usw. (siehe Tabelle). Man beobachtet, wenn die Leitfähigkeit verkleinert wird, so wird die Entladungsspannung U_d größer (wenn auch nicht in demselben Maß) und umgekehrt. Aber das gilt nur bei $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$; denn mit T wird sowohl λ als auch U_d (bis 60°—80° C) größer (in einigen Ölen) und mit p (zwischen 760° und 3 mm Hg) wächst U_d, während λ konstant bleibt.

An dieser Stelle soll noch gezeigt werden, wie Durchschlagsspannung und Zähigkeit von der Temperatur abhängen (Fig. 2).

Die Stromtemperaturkurven, die bei verschiedenen Spannungen (von 2 KV bis zu Spannungen kurz vor der Entladung, etwa 65 KV) aufgenommen worden sind (Fig. 3), zeigen, daß der Temperaturkoeffizient $\frac{d\lambda}{dT} \cdot \frac{1}{\lambda_{20^\circ\,\mathrm{C}}}$ zwischen 20° und 115° C bei allen Spannungen positiv ist. Die Abnahme der Zähigkeit $-\frac{d\eta}{dT}$ ist in niedri-

gen Temperaturbereichen groß (Fig. 4); sie wird mit steigender Temperatur kleiner, bis sie bei ganz hohen Temperaturen in der Nähe von 100° C verschwindet; $\left(-\frac{d\eta}{dT}=0\right)$. Infolge der Zähigkeitsabnahme wächst die Ionenbeweglichkeit, was eine Leitfähigkeitszunahme mit T

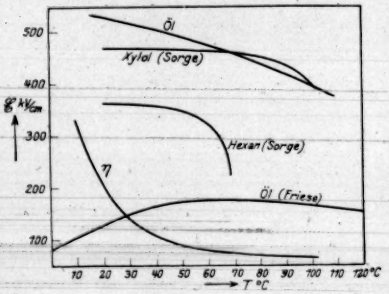


Fig. 2.

verursacht. Aber die starke Zunahme der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen, bei denen $-\frac{d\eta}{dT}=0$ oder sehr klein ist, kann man durch Vergrößerung der Ionenbeweglichkeit nicht erklären, vielmehr haben die Experimente ergeben,

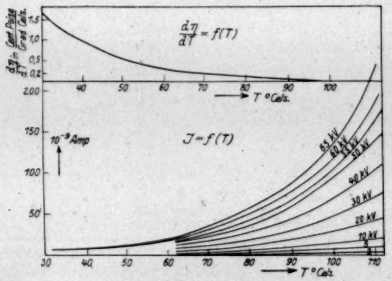


Fig. 3.

daß die Ionenbildungsgeschwindigkeit in diesem Temperaturbereich stark wächst. Eine hohe Temperatur wirkt also als Ionisator. Die $J=f(T)$-Kurven werden durch den Ansatz

$$J=\mathfrak{G}\cdot e^{\alpha\cdot T}=f(U)\cdot e^{\alpha\cdot T}$$

wiedergegeben. Auch die Strom-Temperaturkurven sind in logarithmischer Darstellung $\lg J=f(T)$ Gerade, die durch Variation der angelegten Spannung parallel zueinander verschoben werden $\mathfrak{G}=f(u)$. Es gilt $\frac{dJ}{J}=\alpha\cdot dT$ oder $\frac{dJ}{dT}=\alpha\cdot J$. Die Höhe der angelegten Spannung bestimmt den Koeffizienten, er wächst mit der Spannung.

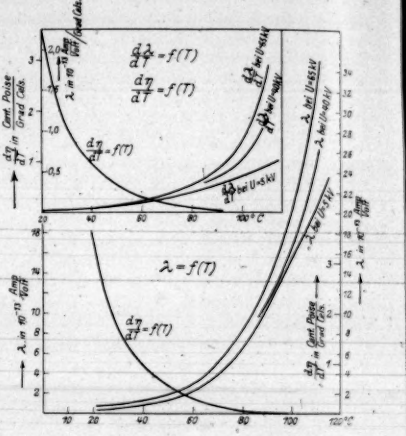


Fig. 4.

In sehr gut gereinigtem Mineralöl sind die Ionenkonstanten bei spontaner Ionisation, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck bestimmt und dann ihre Abhängigkeit vom Druck

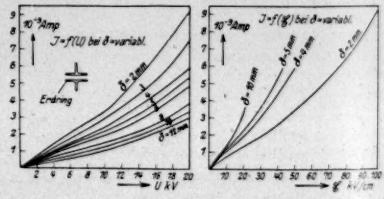


Fig. 5.

und Temperatur studiert worden. Ionenbildungsgeschwindigkeit, spezifische Ionengeschwindigkeit, der Rekombinationskoeffizient der Ionen, die Dissoziationskonstante und Äquivalentleitfähigkeit haben sich vom Druck zwischen 760 und 3 mm Hg unabhängig ergeben. (Die Elektroden lagen tief im Öl.) Das über der Öloberfläche erzeugte Vakuum hat auf die Flüssigkeitsmoleküle wahrscheinlich keinen Einfluß (inkompressibel). Diese Konstanten sind von der Temperatur stark abhängig.

Hält man die Feldstärke $\mathfrak{E}$ konstant und vergrößert man die Elektrodenentfernung δ, so wächst der Strom J bei niedrigen Feldstärken bei weitem nicht in demselben Maß, wie das Volumen zwischen den Elektroden (Fig. 5). Den Elektroden ist ein gewisser Anteil des Stromes zuzuschreiben, der mit δ etwa konstant bleibt, ausgenommen ganz kleine δ. Der andere Teil von J wächst mit der Elektrodenentfernung etwa proportional. Über die zahlenmäßige Trennung der beiden Stromkomponenten, ferner über die Fragen, welche Rolle den Elektroden bei dem Stromleitungs- und Entladungsmechanismus zuzuschreiben ist, über den Stromleitungsmechanismus oberhalb des Sättigungsstromgebietes und über den Entladungsmechanismus wird gegenwärtig in dem von Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann geleiteten Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München gearbeitet.

Zusammenfassung.

Durch Erforschung der Ausbildung der Stromspannungsverhältnisse von niedrigen Spannungen bis zur Entladung, insbesondere kurz vor der Entladung wurde versucht, einen experimentellen Beitrag zur Klärung der Entladungsphänomene zu liefern. Es wurde studiert, welcher Zusammenhang zwischen Stromspannungskurven (Leitfähigkeit), Zähigkeit, Temperatur, Druck und Durchschlagsspannung besteht. Im extrem gereinigten Mineralöl (Transformatorenöl) sind die Ionenkonstanten bei spontaner Ionisation bestimmt worden. Die bisherigen Arbeiten untersuchten die Leitfähigkeit der dielektrischen Flüssigkeiten nur beim Normaldruck. Hier wurde studiert, in welcher Abhängigkeit die Leitfähigkeit und Ionenkonstanten von Temperatur und Druck stehen.

BESPRECHUNGEN.

J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur. 8°. XII u. 124 S. Mit 11 Tafeln und 47 Figuren. Berlin, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel. 1927. RM. 6.—.

In der vorliegenden Schrift nimmt J. Stark, der durch seine atomphysikalischen Arbeiten (Dopplereffekt an Kanalstrahlen, Starkeffekt) rühmlichst bekannte Autor Stellung zu den modernen Atomtheorien und entwickelt seine eigenen Anschauungen in experimenteller und theoretischer Hinsicht. Besonders bemerkenswert wird allen, die die frühere schroffe Ablehnung der Bohrschen Theorie, überhaupt der Quantentheorie, durch den Verfasser kennen, die Tatsache erscheinen, daß J. Stark hier seinen Standpunkt wesentlich modifiziert, eine neue Quantentheorie des Strahlungsvorgangs und der emittierten Strahlung selbst formuliert und durch Experimente zu erhärten sucht. Ausgangspunkt seiner Überlegung ist etwa folgender: Die sichtbare Strahlung muß in Polarisation, Intensitätsverteilung, Frequenz bzw. Serienbau Rückschlüsse gestatten auf die Struktur des Atomfeldes, aus dem die Emission stammt. Die raumzeitliche Änderung des „Atom-Ion-Feldes" ist der Ursprung aller von uns bemerkbaren Linienspektren und ihrer Gesetzmäßigkeiten, wie wir sie am unbeeinflußten Atom oder einem durch elektrische und magnetische Felder gestörten Atom beobachten. Die Schwankungen des „Atom-Ion-Feldes" zwischen zwei Zustandsflächen (Bohrsche Elektronenbahnen) und der Übergang von einem energetisch höheren zu einem tieferen Energieniveau führen zur Emission der Linien bestimmter Frequenz. Eigene und fremde Beobachtungen am Starkeffekt geben Anlaß zur Feststellung, daß bestimmte Atome untereinander Ähnlichkeiten der Struktur, also des Aufbaues zeigen müssen, die zu experimentellen Forschungen anregen. Stark schließt aus einem Vergleich zwischen den Serien der Elemente Helium, Lithium, Quecksilber mit den Effektkomponenten in der Balmerserie, daß die genannten Elemente „Atomionfelder" mit Achsen rotatorischer Symmetrie besitzen, die aber in bezug auf ihre Drehachsen einseitig ein dissymmetrisches „Atom-Ion-Feld" ergeben. Die Untersuchungen hat der Autor gemeinsam mit den Herren Döpel und v. Hirsch ausgeführt, befindet sich aber mit der Deutung der Experimente nicht völlig mit ihnen in Übereinstimmung. Die Versuche sind an Kanalstrahlen angestellt, knüpfen zum Teil an ältere Arbeiten von W. Wien und seinen Schülern an (Abklingleuchten der Kanalstrahlen), zum Teil auch an frühere Polarisationsbeobachtungen und Intensitätsmessungen an den Kanalstrahlen. Hervorzuheben ist, daß Stark hier erstmalig seine Auffassung fallen läßt, die er lange Jahre hindurch verteidigt hat, daß die positiven Atomionen die Träger des Dopplereffekts seien. Bei der Untersuchung der Polarisation im Abklingleuchten der Kanalstrahlen folgert der Verfasser aus den erhaltenen Schwärzungskurven, daß die Lichtanregung bei dem Kanalstrahlleuchten sich aus zweierlei Arten von Emission zusammensetzt: Einem Stoßleuchten unmittelbar nach dem Zusammenprall zweier Atome und einem Nach- oder Phosphoreszenzleuchten, das längere Zeit nach dem Zündstoß einsetzt, eine Zeitlang anhält und normalerweise unpolarisiert ist — im Gegensatz zu ersterem. Die Versuche sind in der Hauptsache am Wasserstoff und Helium angestellt, zum Teil in der Weise, daß Kanalstrahlen des einen Gases in das andere Gas eintreten, um für sich ruhende und bewegte Emission prüfen zu können. Es wurden dergestalt verschiedene Polarisationsverhältnisse für die Balmerserie des Wasserstoffs und verschiedene Serien von Ortho- und Parahelium ermittelt. An den gleichen Gasen wurden für die einzelnen Serienglieder nach einer geschickten Untersuchungsmethode die Intensitätsverhältnisse der Linien unter verschiedenem Azimut gegen die Kanalstrahl-Bewegungsrichtung bestimmt, d. h. sie wurden unter den Winkeln 45°, 90° und 135° miteinander verglichen und aus den

gemessenen Unterschieden wurde die „Axialität der Intensität" fixiert. Die spektrographischen Aufnahmen wurden mit verschiedenen Prismenspektrographen erhalten und die Spektrogramme teils okular mit dem Hartmannschen Mikrophotometer, teils mit Registrierphotometern ausgewertet. Es versteht sich von selbst, daß bei den Methoden der Messung der photographischen Intensität, die Fehlerquellen durch Polarisation der Apparatur, durch Schwärzungsmessung usw. nach Möglichkeit ausgeschaltet, und soweit trotzdem vorhanden, berücksichtigt und diskutiert wurden. Einzelheiten der interessanten Versuche im Auszug wiederzugeben, würde zu weit führen, ebenso wie Einzelheiten des Atomaufbaues nach der Starkschen Auffassung aus „Archionen" und Valenzelektronen bestimmter Eigenstruktur sich mit knappen Zügen nicht wiedergeben lassen und leicht zu schiefer Auffassung führen könnten. Nicht unerwähnt soll aber dabei bleiben, daß der Verfasser zu einer speziellen Deutung der Planckschen Konstanten kommt, deren Universalität sich in den Strahlungsgesetzen und Serienformeln gezeigt hat, indem er dem positiven „Archion" (Baustein des Atomkerns) einen Drehimpuls $\frac{h}{2\pi}$ zuschreibt. Mit Folgerungen und Ausblicken für künftige Forschungen, die in einem Schlußkapitel über die Lichtquanten, d. h. die elektromagnetischen Energiewirbel, zusammengestellt werden, schließt die für den Physiker wie Chemiker gleich interessante Broschüre.

W. Steubing.

R. Haußner, Analytische Geometrie der Ebene. (Sammlung Göschen Bd. 65.) Kl. 8°. 164 S. Mit 60 Figuren. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1928. Geb. RM. 1.50.

Diese überaus klar und verständlich geschriebene Einführung in die analytische Geometrie, behandelt zunächst Koordinaten auf der Geraden und in der Ebene und bringt sodann der Reihe nach die analytische Behandlung der Geraden, der Kurven 2. Ordnung, des Punktes und der Kurven 2. Klasse; und zwar nicht nur die allgemeine Theorie, sondern auch zahlreiche spezielle Sätze. Also eine Fülle von Stoff, auf kleinem Raum. Die Lektüre erfordert nur elementarste mathematische Vorkenntnisse. Referent kann das Büchlein dem Physiker als treffliche Einführung in die oben angegebenen Gebiete nur aufs wärmste empfehlen.

Haupt.

K. Knopp, Aufgabensammlung zur Funktionentheorie. 2. Teil: Aufgaben zur höheren Funktionentheorie. (Sammlung Göschen Bd. 878.) Kl. 8°. 143. S. Berlin und Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1928. Geb. RM. 1.50.

Die höchst verdienstvolle Aufgabensammlung bietet dem mathematisch interessierten Physiker ein sehr empfehlenswertes Hilfsmittel, um sich Methoden der höheren Funktionentheorie anzueignen; von Interesse dürfte für ihn sein, daß u. a. ein Kapitel der konformen Abbildung gewidmet ist. Das Bändchen enthält zugleich die Lösungen aller Aufgaben.

Haupt.

H. Semiller, Vorschule der Chemie und Mineralogie 6. Aufl. 8°. X und 98 S. Mit 4 Abb. u. 91 Fig. Berlin, Weidmannsche Buchh. 1927. Geb. M. 2.60.

Das gut ausgestattete Lehrbuch ist als Teil III des Lehrbuchs der Physik von Börner-Semiller zum Gebrauch an den Mittelschulen bestimmt und nach den neuen Richtlinien bearbeitet. Nach einführenden Betrachtungen über die Verbrennung, die Luft und das Wasser, werden die Metalloide und die Metalle, sowie einige organische Verbindungen und physiologische Prozesse behandelt; theoretische Abschnitte sind eingeschoben. Die Darbietungen des Lehrstoffs schließen sich nach den Grundsätzen des Arbeitsunterrichts, soweit möglich, an gut beschriebene „Versuche" an, deren „Ergebnis" kurz zusammengefaßt und durch „Mitteilungen" ergänzt wird.

Die logische Durcharbeitung und der methodische Aufbau lassen leider nicht wenig zu wünschen übrig. Die Ausdrucksweise ist oft unkorrekt; die als „Ergebnis" bezeichneten Abschnitte bringen allzu häufig Tatsachen, die sich niemals aus den angeführten Versuchen ergeben können, und sind auch sonst nicht immer Musterbeispiele für „sorgfältiges Prüfen" und „gewissenhaftes Folgern"; die erste Einführung der wichtigen chemischen Grundbegriffe „Element", „Säure", „Base", „Salz", der chemischen Formeln und Gleichungen könnte methodisch viel besser vorbereitet sein; eine klare Einführung der Ausdrücke „Reduktion" und „Neutralisation" vermißt man überhaupt, ebenso wie kurze Angaben über die wichtigsten Eigenschaften der Schwermetalle und vieler Mineralien und manches andere. Ob unter diesen Umständen das Ziel, dem das Buch dienen will, „die logisch bildende Wirkung des chemischen Unterrichts zu erhöhen", erreicht werden kann, erscheint fraglich.

Aign.

A. Nádai, Der bildsame Zustand der Werkstoffe. 8°. 271 S. Berlin, J. Springer. 1927. M. 15.—, geb. M. 16.50.

So eingehend bisher die elastischen Formänderungen der Werkstoffe erforscht worden sind, fehlte eine Zusammenfassung auf dem Gebiete der plastischen Formänderungen. A. Nádai hat es verstanden, in der vorliegenden Schrift eine sehr anschauliche Darstellung dieses gerade jetzt so wichtig werdenden Gebietes zu geben. Die bildsamen Formänderungen der Werkstoffe werden in größtem Umfang im Walzwerk, in der Schmiede und bei der Fertigung der Bauteile und auch der Gebrauchsgegenstände angewendet, doch sind die Erforschungen der Gesetzmäßigkeiten noch nicht soweit gediehen, als es wünschenswert wäre. Durch die Forschungsarbeiten der Metallkunde, wodurch die so wichtigen Zusammenhänge zwischen den mechanischen, chemischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften erhellt wurden, kamen auch die grundlegenden Fragen über den bildsamen Zustand der Werkstoffe in Fluß.

In 33 kleineren Abschnitten wird in klarer und übersichtlicher Weise wenigstens das Grundlegende auf diesem Gebiete vermittelt und A. Nádai kann sich dabei vielfach auf eigene und reichhaltige Forschungen stützen, berücksichtigt aber auch die zahlreichen und vielfach sehr verstreuten Arbeiten anderer Forscher. In der vorliegenden Besprechung kann nicht auf die vielen Einzelheiten eingegangen werden. Bei der großen Bedeutung der Fließvorgänge an

Einkristallen, wäre es wohl wünschenswert, wenn diese hier eingehender behandelt worden wären, denn sie werden voraussichtlich den Schlüssel liefern, die plastischen Formänderungen rechnerisch erfassen zu können. Auch einige Hinweise auf die Zusammenhänge zwischen dem Raumgitteraufbau der Kristalle und deren mechanischen Eigenschaften, z. B. daß die am dichtesten besetzten Netzebenen den Gleit- und Spaltflächen entsprechen usw., wäre hier wohl angebracht gewesen. Auch die Härteunterschiede in Abhängigkeit von der Orientierung u. a. m. aus der Kristallphysik. Die Erforschung der Anordnung der Atome im Raumgitter dürfte auch hier wesentliche Aufklärungen bringen. Auf S. 21 werden Kalkspatkristalle fälschlich als rhombisch, statt rhomboedrisch bezeichnet; die grundlegenden Forschungen über die Kristalldeformation von E. Reusch in Tübingen wurden zu erwähnen vergessen. Dies soll nur nebenbei bemerkt werden, denn es ist hier unmöglich, das außerordentlich große und reichhaltige Material, einzeln kritisch zu beleuchten. In 10 Jahren wird die Erforschung der Naturkräfte auch auf diesem Gebiete weit vorangekommen sein, und das vorliegende, ebenso fleißige wie geschickt behandelte Werk, das den heutigen Stand unserer Kenntnisse über den bildsamen Zustand der Werkstoffe zusammenfaßt, erscheint mir berufen, die Grundlagen in ausgezeichneter Weise zu vermitteln. Die durchaus anschaulichen Darstellungen werden durch 298 vorzügliche Textabbildungen in wertvollster Weise ergänzt, ja man kann sagen, diese bilden neben den Formeln den wichtigsten Teil des vorliegenden Buches, das der Verlag in der bekannten, sorgfältigen Weise ausgestattet hat. Leider fehlt ein Namen- und Sachverzeichnis. M. v. Schwarz (München).

H. Koschmieder, Methoden und Ergebnisse definierter Luftdruckmessungen. Forschungsarbeiten des Staatl. Observatoriums Danzig. Herausgegeben von dessen Direktor H. Koschmieder. Heft 1. 39 S. Mit 21 Fig. Druck von A. W. Kafemann, Danzig. Selbstverlag des Observatoriums. 1928.

Die Luftdruckbeobachtungen auf den Bergstationen zeigen gegenüber den statisch auf das obere Niveau reduzierten Luftdruckwerten der Basisstationen einen Unterdruck, der mit der Windgeschwindigkeit stark zunimmt; als Ursache dieser Erscheinung wurde gewöhnlich eine Saugwirkung der Strömung auf das Gebäude angegeben. In der vorliegenden Arbeit hat K. durch systematische Untersuchungen an der Schneekoppe eine Klärung dieser Frage gebracht.

Ein von K. konstruiertes Druckabnahmegerät gestattet den Betrag der „Gebäudestörung" zu messen, d. h. die Druckdifferenzen zwischen der Außenluft an verschiedenen Stellen in der Nähe des Gebäudes und dem Druck im Innern desselben. Die Versuche zeigten, daß eine Gebäudestörung an der Schneekoppe nur bei Winden zwischen WSW und NNW auftritt, bei SW dagegen nicht; als Ursache wird angegeben, daß im ersten Falle Stationsgebäude und Druckabnahmegerät entsprechend der Topographie des Gipfels in einer laminaren Strömung sich befinden, während im zweiten Falle, wo der Wind den Steilabfall im SW zu überwinden hat, das Druckabnahmegerät sich im Luv also in laminarer Strömung, das Gebäude aber im Lee, d. h. in einem Gebiete außerordentlich turbulenter Strömung sich befindet. Quantitativ ergeben sich im ersten Falle die folgenden Werte:

0 mm bei 13 m. s.
1.0 mm bei 21 m. s.
2.0 mm bei 30 m. s.

Nachdem es durch diese erste Versuchsreihe möglich gewesen war, die Gebäudestörung auf der Schneekoppe auszuschalten, zeigte sich außerdem noch eine „Geländestörung", welche gleichmäßig den ganzen Koppengipfel bedeckt; im Gegensatz zur Gebäudestörung ist diese aber bei Winden zwischen WSW/und NNW praktisch gleich Null und tritt nur bei SW auf. Da durch das Berghindernis auch die Lufttemperatur der Bergstation dynamisch gestört wird, ist eine einwandfreie Reduktion des Luftdrucks der Basisstation mit Hilfe der Mitteltemperatur auf die Gipfelhöhe nicht mehr möglich, so daß ein Vergleich der beiden Luftdruckwerte kein Kriterium mehr liefert für die Richtigkeit des einen oder anderen Wertes. K. versuchte nun durch Auswahl von Festpunkten bei unter dem Schwellenwert (10 m. s.) liegenden geringen Windgeschwindigkeiten und unter der Annahme eines geradlinigen Druckverlaufs zwischen den Festpunkten den ungestörten Druckverlauf in der freien Atmosphäre zu erhalten und findet so folgende Werte für die Geländestörung bei SW:

0 mm bis 11 m. s.
1.0 mm bei 18 m. s.
2.0 mm bei 25 m. s.

Die Studie zeigt die Schwierigkeiten der Luftdruckmessungen auf Bergstationen bei starken Winden und gibt erwünschte Anhaltspunkte für die Größe der auftretenden Störungen nicht nur auf Bergstationen sondern auch unter ähnlich gelagerten Verhältnissen wie bei Küstenstationen, auf Schiffen, bei Drachenaufstiegen usw. Peregrin Zistler.

L. Dede, Komplexchemie. Einführung in die Chemie der komplexen Verbindungen. (Sammlung Göschen Bd. 981.) Kl. 8°. 116 S. Mit 5 Fig. Berlin u. Leipzig, W. de Gruyter & Co. 1928. Geb. M. 1.50.

Das Erscheinen eines Buches, das in möglichst knapper und dabei leicht faßlicher Form die theoretischen Grundlagen der Chemie der Komplexverbindungen behandelt und zugleich — im Gegensatz zu den bekannten klassischen und umfangreichen Werken von A. Werner, P. Pfeiffer und R. Weinland — unter Hervorhebung nur der hauptsächlichsten Typen der Verbindungen höherer Ordnung die große Bedeutung dieses Gebiets für die anorganischchemische Systematik darstellt, ist insbesondere vom didaktischen Standpunkt aus lebhaft zu begrüßen. Ist doch die Kenntnis insbesondere der physikalischchemischen Grundlagen der Koordinationslehre heute zum Verständnis der modernen Chemie geradezu unentbehrlich, ein Tatbestand der leider auch in manchen bekannten Lehrbüchern der anorganischen Chemie nicht genügend berücksichtigt ist und so den Studierenden zu einer Vernachlässigung dieses Gebiets verleitet.

Anregend und für den Physiker von besonderem Interesse ist der Versuch des Verfassers, die Koordinationslehre weitgehend vom Standpunkt der neuesten Entwicklung der Atomtheorie und der elektrostatischen Theorie der Molekülbildung aus zu behandeln. Die Einleitung bringt in großen Zügen die atom-

theoretischen Grundlagen und die Kosselsche Theorie. Daran schließt sich die Darstellung der Wernerschen Koordinationslehre. Besonders eingehend werden im Kapitel „Die Koordinationszahl" die Vorstellungen von Magnus mit ihren rechnerischen Grundlagen erläutert. Schließlich werden im systematischen Teil die einzelnen Gruppen der komplexen Verbindungen mit der üblichen Einteilung in Anlagerungs-, Einlagerungs-Verbindungen und Innere Metallkomplexsalze abgehandelt. Auffallend kurz geht der Verfasser im Schlußkapitel auf die so wichtigen Isomerieverhältnisse der Komplexverbindungen ein.

Die an sich sehr begrüßenswerte knappe Form der Darstellung geschieht leider mitunter auf Kosten der Verständlichkeit. Dies gilt von der Beschreibung der atomtheoretischen Grundlagen, die erfahrungsgemäß nicht ohne jede Erläuterung vorausgesetzt werden dürfen; auch die Kosselsche Theorie hat eine wohl allzu bündige und abstrakte Schilderung erfahren. Unverhältnismäßig ausführlich werden andererseits die Fragen der Koordinationszahl behandelt, ebenso im systematischen Teil das Kapitel der inneren Komplexsalze, während die für die Entwicklung der Koordinationslehre ganz grundlegenden und allgemein wichtigen Isomerien nur recht flüchtig erwähnt sind. Daß im systematischen Teil mitunter einige Beispiele nicht gut gewählt bzw. weit hergeholt sind (so im Kap. der Ammoniakate der Metallsalze), bekannte klassische Fälle wiederum fehlen (z. B. bei den gemischten Einlagerungsverbindungen, Nichtelektrolyte u. a.), ebenso daß sich einige sinnstörende Druckfehler eingeschlichen haben [S. 34 „anodische" anstatt anionische Komplexe; S. 64 $Fe(CO)_9$ anstatt $Fe_2(CO)_9$ für Eisennonacarbonyl usw.], sei nur beiläufig erwähnt.

Im ganzen gewährt jedenfalls das Büchlein einen allgemeinen und übersichtlichen Einblick in das Gebiet der Komplexverbindungen und kann daher zur Einführung in diesen wichtigen Abschnitt der modernen Chemie empfohlen werden. Hieber.

C. Dorno, Grundzüge des Klimas von Muottas-Muraigl (Oberengadin). Eine meteorologisch-physikalisch-physiologische Studie. Heft 3 des Schweizerischen Institutes für Hochgebirgs-Physiologie und Tuberkulose-Forschung in Davos. Gr. 8°. XI u. 177 S. Mit 41 Tab. u. 11 Fig. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges. 1927. RM. 8.—.

Muottas-Muraigl, 2456 m über dem Meere im Oberengadin gelegen, ist eine Zweigstation des „Schweizerischen Instituts für Hochgebirgs-Physiologie und Tuberkuloseforschung in Davos"; in den Jahren 1923 und 1924 wurden dort in jedem Vierteljahr während einer etwa 14tägigen Periode alle meteorologisch-physikalischen und physiologisch-klimatischen Werte gemessen. Erscheint dieses Material dem Umfange nach für den ersten Augenblick noch als recht dürftig, so gewinnt es doch erhöhte Bedeutung dadurch, daß es Vergleiche gestattet einerseits mit dem in der Luftlinie nur 32 km entfernten 1500 m hochgelegenen Davos, von dem 20jährige systematische Beobachtungen vorliegen, und andererseits mit dem abermals etwa 1000 m tiefergelegenen Zürich.

Dorno verfolgt mit der vorliegenden Studie einen dreifachen Zweck:

1. Die Feststellung der physikalisch-meteorologischen Konstanten von Muottas-Muraigl; soweit die spärlichen Beobachtungen eine Beurteilung zulassen, ergibt sich, daß die für die organische Natur entscheidenden Elemente der Lufttemperatur, der Lufttrockenheit und des Windes mit dem Aufstieg von Davos zur Höhe von Muottas-Muraigl ebenso schnell Extremwerten zustreben wie beim Aufstieg von Zürich nach Davos. Die für die Heilbedürftigen wichtige, außerordentlich windgeschützte Lage vom Davoser Hochtal tritt besonders deutlich hervor.

2. Die Feststellung der im alpinen Hochgebirge mit dem Aufstieg von 1500 m auf 2500 m Höhe verbundenen klimatischen Differenzen. Die Messungen der Sonnen- und Himmelsstrahlung, getrennt nach den verschiedenen Spektralbereichen, ergaben, daß die Steigerung der klimatischen Reize in der Höhenstufe 1500—2500 m nicht geringer ist als zwischen 500—1500 m; am meisten wachsen die Intensität der ultravioletten Sonnenstrahlung und die Werte der luftelektrischen Elemente.

3. Die Aufstellung eines Beispiels, wie meteorologisch-physikalisch-physiologische Studien zweckmäßig und möglichst vollständig durchgeführt werden können. Dieser Abschnitt dürfte das meiste Interesse beanspruchen nicht nur bei Medizinern sondern bei allen Naturwissenschaftlern; denn hier wird die Brücke zu schlagen versucht zwischen den meteorologisch-physikalischen Beobachtungsdaten und deren praktischer Anwendung für die Therapie, in dem zwei neue physiologische Größen die „Austrocknungs- und Abkühlungsgröße" zur Einführung gelangen. Als erste Voraussetzung ergibt sich hierbei die Kenntnis der Oberflächentemperaturen der betrachteten Objekte, welche unter den verschiedensten äußeren Bedingungen sowohl für die Erdoberfläche (Gestein, Wiese, Schnee usw.) und mannigfache tote Objekte, als auch speziell für die Hautfläche des menschlichen Körpers untersucht werden. Für letztere stellt Dorno die folgende Beziehung auf: Da die Oberhauttemperatur abhängig ist von der physikalischen Abkühlungsgröße einerseits und andererseits von der Wärmeproduktion des Körpers, so ist letztere durch die Bestimmung der ersten beiden Größen gegeben und damit der Wärmeanspruch, welchen das Klima stellt. Die Abkühlungsgröße, zu deren Messung das registrierende Davoser Frigorimeter empfohlen wird, ist in Muottas-Muraigl in der Mittagszeit um 50 Proz., am Morgen und Abend um 100 Proz. höher als in Davos.

Der Studie liegt eine Anzeige von Dorno bei, wonach er am 1. April 1928 von der Leitung des von ihm 1907 aus privaten Mitteln gegründeten Davoser Meteorologisch-Physikalischen Observatoriums zurücktritt; in diesen 21 Jahren regster Forschungsarbeit hat das Davoser Institut bahnbrechend gewirkt auf dem Gebiete der Strahlungsforschung und deren praktischer Anwendung im Dienste der Menschen-, Tier- und Pflanzenphysiologie.

Peregrin Zistler.

R. C. Tolman, Statistical Mechanics with applications to Physics and Chemistry. Gr. 8°. 334 S. New York, Chemical Catalog Company. 1927. Geb. $ 7.00.

Inhalt: I. Die klassische statistische Mechanik. 1. Methoden der statistischen Mechanik. 2. Elemente der klassischen Mechanik. 3. Eigenschaften statisti-

scher Gesamtheiten. 4. Ableitung des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes. 5. Anwendung desselben auf Probleme der Molekulargeschwindigkeit. 6. Anwendung auf Energieverteilung und spezifische Wärmen. II. Einführung der Quantentheorie. 7. Elemente der quantentheoretischen Mechanik. 8. Einführung der Quantentheorie in die statistische Mechanik. 9. Spezifische Wärme zweiatomiger Gase. 10. Spezifische Wärme fester Körper. 11. Energieverteilung der Strahlung bei Wärmegleichgewicht. 12. Allgemeine Bestimmung des wahrscheinlichsten Zustandes eines Systems. 13. Dampfdruck über Kristallen und Gläsern bei tiefen Temperaturen. 14. Gasgleichgewichte bei Temperaturen konstanter spezifischer Wärmen. III. Anwendung auf Molekularprozesse. 15. Allgemeines über Molekularzustände und Molekularprozesse. 16. Strahlungsabsorption und Emission. 17. Stöße erster und zweiter Art. IV. Die Geschwindigkeit physikalisch-chemischer Veränderungen. 18. Einführung. Boltzmanns H-Theorem. 19. Die Geschwindigkeit einiger physikalischer Prozesse. Transportprobleme. 20. Chemische Reaktionsgeschwindigkeit. 21. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit. 22. Photochemische Reaktionen. V. Schluß. 23. Die Beziehungen zwischen statistischer Mechanik und Thermodynamik. 24. Abschließende Bemerkungen.

Das von der American Chemical Society herausgegebene Werk will eine systematische Darstellung der statistischen Mechanik geben und einen Überblick über deren Anwendungsgebiete sowohl für Chemiker als für Physiker — vielleicht ein wenig mehr für die ersteren. Die Vermeidung allzu schwieriger mathematischer Ausführungen und der angenehm lesbare Text sind den Anforderungen dieses weiten Leserkreises wohl in ausgezeichneter Weise angepaßt. Inhaltlich möchten wir das Buch jedoch mehr als eine kinetische Gastheorie mit statistischem Einschlag, denn als eine wirkliche moderne statistische Mechanik ansprechen. Die vom Verf. entwickelten statistischen Grundlagen führen kaum über den berühmten Enzyklopädieartikel von P. und T. Ehrenfest aus dem Jahre 1904 hinaus. Die spätere Entwicklung, vor allem die grundlegende Einführung der Ehrenfestschen „Gewichtsfunktion" ist völlig unberücksichtigt geblieben. Sie hätte, wie bekannt, eine einheitliche Darstellung von klassischer und Quantenstatistik zugelassen und eine Einführung der letzteren ermöglicht, welche allein auf makroskopische Ergebnisse gegründet ist. Der Verf. hat demgegenüber eine unvermittelte, knappe Darstellung der älteren Quantentheorie eingefügt und sich mit einer durchaus formalen Umschreibung der klassisch statistisch-mechanischen Verteilungsformel begnügt. Ob dies besonders die Chemiker befriedigen wird, müssen wir dahingestellt sein lassen, nachdem seinerzeit gerade von hervorragender chemischer Seite gegen einen derartigen Vorgang Protest erhoben worden ist. In der Tat ist die Schwäche eines solchen Verfahrens besonders auffällig, wenn man die statistische Mechanik, wie der Verf., auf eine unbekümmert radikale Benutzung der Ergodenhypothese stützt. Nach dem Vorwort zu schließen, ist der Verf. überzeugt, hierin einem mit der Zeit unausweichlichen Entschlusse gefolgt zu sein. Die Untersuchungen v. Mises' haben nun aber gerade zu der gegenteiligen Erkenntnis und zu einem höchst erfreulichen Anschluß an die quantentheoretischen Verhältnisse geführt. Der Übergang von der Raum- zur Zeitgesamtheit läßt sich danach ausschließlich auf dem Boden wahrscheinlichkeitstheoretischer Ansätze über die Wechselwirkung der statistischen Teilsysteme erledigen, wie das in der Quantenstatistik ja überhaupt nicht anderweitig möglich wäre. Auch bezüglich einiger anderer weniger wichtiger Punkte vermögen wir uns dem Verf. nicht anzuschließen. Die verallgemeinerte Fassung des Gleichverteilungssatzes ist nicht neu, die sehr ausführlichen Erörterungen über die Wahrscheinlichkeitsbeziehungen zwischen direkten, zeitlich entgegengesetzten („reversen") und „inversen" Molekularvorgängen (principle of microscopic reversibility) sind nicht korrekt. Die sog. „neueren Quantenstatistiken" waren zur Zeit der Beendigung des Buches wohl noch zu wenig bekannt, um darin Aufnahme finden zu können.

Trotz der erhobenen Bedenken gegen Umfang und systematische Entwicklung der statistischen Grundlagen möchten wir dem Buche die wärmste Empfehlung mitgeben mit Rücksicht auf seine übrigen Seiten, vor allem seine vollständige Behandlung der physikalisch-chemischen Kinetik, insbesondere aller Fragen der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit. Hier befindet sich der Verf. fühlbar in seinem Element, seinem langjährigen Arbeitsgebiete. Man wird ihm nicht genug Dank dafür wissen können, daß er dieses wegen seiner Unfertigkeit in den Darstellungen der kinetischen Gastheorie sonst meist gemiedene Gebiet mit so großer Ausführlichkeit und Klarheit dargestellt hat. Es bildet das eigentliche Ziel, die Krönung des Tolmanschen Werkes. Wer immer sich über diese Fragen unterrichten will, wird am besten tun, Tolmans Buch zur Hand zu nehmen.

A. Smekal.

J. Chazy, La théorie de la relativité et la mécanique céleste. Tome I. Gr. 8°. VIII u. 261 S. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1928. Fr. 60.—.

Die hier gegebene mathematische Darstellung der allgemeinen Relativitätstheorie zeichnet sich vor anderen dadurch aus, daß sie sehr ausführlich auf die Probleme der Himmelsmechanik eingeht. Sie enthält neben der Mechanik der Relativitätstheorie einen Abriß der klassischen Himmelsmechanik und der Versuche, das Newtonsche Gesetz zu erweitern; sie diskutiert die numerischen Untersuchungen von Leverrier und Newcomb, und die verschiedenen Hypothesen, die aufgestellt wurden, um die Abweichungen der Beobachtungen von der Newtonschen Theorie zu erklären. So bedeutet das aus Vorlesungen an der Faculté des Sciences in Paris hervorgegangene Buch eine wertvolle Bereicherung der Literatur über die Relativitätstheorie.

A. Kopff.

R. v. Mises, Fluglehre. Vorträge über Theorie und Berechnung der Flugzeuge in elementarer Darstellung. Gr. 8°. VI u. 321 S. Mit 192 Abb. 3., stark erweiterte Auflage. Berlin, Julius Springer. 1926. Geh. RM. 12.60, geb. RM. 13.50.

Die beiden ersten Auflagen dieses seiner Bestimmung einer elementaren und doch streng sachlichen Darstellung in mustergültiger Weise gerecht werdenden Buches sind an dieser Stelle bereits eingehend gewürdigt worden. Wir können uns daher darauf beschränken, die umfangreichen Erweiterun-

gen der vorliegenden Neuauflage namhaft zu machen. Vor allem ist — unserm Wunsch in der letzten Besprechung entsprechend — ein dem ganzen Rahmen gut angepaßter Abschnitt über den motorlosen Flug hinzugekommen, der auch sehr instruktive Betrachtungen über die Anwendung des Ähnlichkeitsgesetzes auf das Fliegen aus eigener Kraft enthält, manche Irrtümer von Helmholtz richtig stellend. Neu ist ferner ein ausführlicher Abschnitt über Gipfelhöhe und Steigzeit, und schließlich werden auch Fragen des Luftverkehrs und die wirtschaftliche Verwendung des Flugzeugs in neuen Kapiteln behandelt. Alles in allem bleibt uns jetzt kaum ein sachlicher Wunsch mehr übrig; nur formal möchten wir wünschen, daß die Bezeichnungsweisen den sonst üblichen, etwa der Göttinger Veröffentlichungen oder der „Hütte" angepaßt würden. L. Schiller.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1928/1929.

Technische Hochschule Aachen. **Starke:** Experimentalphysik I, 4, Übungen im physikalischen Laboratorium, 4 und 2, für Vorgeschrittene, 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Seitz:** Theoretische Physik: Theorie der Wärme, 4, Übungen, 1; Experimentalphysik, enzyklopädischer Kurs, 2; Übungen im physikalischen Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl. — **Polis:** Allgemeine Meteorologie: Aerologie, 1; Ausgewählte Kapitel der Meteorologie, 1; Meteorologische Technik, mit Übungen, 1. — **Kirschbaum:** Ausgewählte Kapitel der Physik: Röntgenstrahlen und Radioaktivität, 2, Übungen, 1; Ergänzungen zur Experimentalphysik: Didaktisch-seminaristische Übungen, 1. —

Universität Basel. **Hagenbach:** Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerücktere, halb- und ganztägig, für Anfänger (mit Veillon), 8; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*. — **Bernoulli:** Photochemie, 1; Physikalische Chemie II, 1; Physikalisch-chemisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerückte, 8; Physikalisch-chemisches Vollpraktikum: Anleitung zu selbständigen Arbeiten in Physikalischer Chemie und Elektrochemie, tägl.; Chemisches Kolloquium (mit Rupe, Fichter und Ruggli), 1 *g*. — **Matthies:** Mechanik, 5, Übungen, 2; Potentialtheorie, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar, 1. — **Veillon:** Mathematische Behandlung physikalischer Aufgaben, 2. — **Zickendraht:** Aerodynamik und Luftfahrt, mit Demonstrationen auf dem Flugplatze, 2; Radiotelephonie und internationales Rundspruchwesen, mit Exkursionen, 2. — **Bürki:** Repetitorium der Physikalischen Chemie, 1; Optische Eigenschaften und chemische Konstitution, 1. — **Wehrli:** Freie Elektronen und Ionen, 2. —

Universität Berlin. **Nernst:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Kolloquium (mit v. Laue), 2 *g*; Physikalische Forschungsarbeiten (mit Wehnelt, Pringsheim, Hettner und Czerny), tägl. — **Planck:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4. — **Schrödinger:** Statistische Theorie der Materie und der Strahlung, 4. Theoretisch-physikalische Übungen, 1 *g*. — **Hettner:** Theorie der Strahlung der Gase und der festen Körper, 4. — **Wehnelt:** Elektrizität in Gasen, 2; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7, Ergänzungen, nach Vereinbarung, *g*; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 3; Praktikum zur Erlangung von Handfertigkeit für das naturwissenschaftliche Arbeiten, 3. — **Pringsheim:** Einführung in die Experimentalphysik, 4; Lichtanregung durch Einstrahlung, 1 *g*; Physikalisches Proseminar (mit v. Laue, Einstein und Hettner), $1^1/_2$; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene (mit Czerny), 8. — **Henning:** Einführung in die wichtigsten Kapitel der Thermodynamik, 2. — **Becker:** Kinetische Theorie der Gase und festen Körper, 2. — **Ladenburg:** Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, 1. — **Bothe:** Einführung in die Röntgenphysik, 1. — **London:** Quantenmechanik, insbesondere Anwendungen auf die Mehrkörperprobleme und auf die Chemie, 2. — **Weissenberg:** Molekulartheorie der Festkörper, 1. — **Paschen:** Neuere spektroskopische Forschungen, 2. — **Schüler:** Grundlagen und Probleme der Atomphysik, 1. — **Grotrian:** Ausgewählte Kapitel aus der Astrophysik, 1. — **Kiebitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der elektrischen Wellen, 1. — **Gehrcke:** Ausgewählte Kapitel aus der Optik, 1. — **Czerny:** Kinetische Gastheorie und ihre Anwendung in der Vakuumtechnik, 1. — **Meitner:** Besprechung chemischer und physikalischer Atomprozesse unter Berücksichtigung neuerer radioaktiver Arbeiten (mit Hahn), $1^1/_2$. — **Bonhoeffer:** Probleme der Atomphysik und -chemie (mit Kallmann, London und Szilard), $1^1/_2$ *g*. — **Kallmann:** Einführung in die Quantenmechanik, $1^1/_2$. — **Skaupy:** Physikalische Prinzipien der Beleuchtungstechnik, 2. — **Scheffer:** Über wissenschaftliche Mikroskopie und Mikrophotographie, mit Übungen, *g*; Über angewandte wissenschaftliche Photographie, mit Übungen, *g*. — **v. Laue:** Mathematisch-physikalische Übungen, 1 *g*. — **Blasius:** Praktische Übungen für Fortgeschrittene, 7. — **Szilard:** Besprechung neuerer Arbeiten zur Quantentheorie (mit Kallmann, London und Neumann v. Margitta), $1^1/_2$ *g*. — **Neumann v. Margitta:** Spezielle Funktionen der mathematischen Physik, 4. — **Fock:** Über die Entwicklung der Naturphilosophie in der Neu- und Jetztzeit, 1; Einleitung in die Physik und Chemie, 1. — **Wellmann:** Geschichte der Medizin und Naturwissenschaften in der römischen Kaiserzeit II, 1 *g*. — **Reichenbach:** Naturphilosophische Denker der Gegenwart, 1; Die philosophischen Probleme des Wahrscheinlichkeitsbegriffs, mit einer Einführung in die mathematische Wahrscheinlichkeitsrechnung, 3; Naturphilosophisches Seminar, 2 *g*. — **Byk:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 2. — **v. Ficker:** Wetter und Wettervorhersage, 2; Anleitung zur Ausführung meteorologisch-klimatologischer Arbeiten (mit Knoch), tägl. *g*. — **Hergesell:** Meteorologie und Flugwetterdienst, nach Vereinbarung, *g*; Meteorologisches Kolloquium, unter besonderer Berücksichtigung der Erfahrungen des Flugwetterdienstes, nach Vereinbarung, *g*. — **Kähler:** Luftelektrizität, 1. — **Bartels:** Statistische Methoden der Geophysik und Meteorologie, 1. — **Robitzsch:** Probleme der Aerologie, 1. — **Less:** Praktische Witterungskunde, 1. — **Knoch:** Allgemeine Klimatologie, 2. —

Technische Hochschule Berlin. **Hertz:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, 8; Anleitung zum selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl.; Kolloquium über neuere Probleme aus den Gebieten der Physik und Chemie (mit Becker und Volmer), 2. — **Westphal:** Physikalische Übungen für Anfänger, 4. — **Becker:** Wärmetheorie, 3, Übungen, 2; Kinetische Gastheorie, 2. — **Cranz:** Kolloquium über Probleme der technischen Physik (mit Angenheister, Becker, Engl, Gehl-

hoff, Hertz, Kock, Korn, Leithäuser, Pirani, Seegert, Schachenmeier, Schulz, Volmer, Weidert), 14tägig, $1\frac{1}{2}$ *g*; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, $1\frac{3}{4}$, Übungen, 4. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme aus der theoretischen Physik, 1. — **Schmid:** Zur Physik der plastischen Deformation, 1. — **Wigner:** Atombau und Quantentheorie I, 2. — **Angenheister:** Einführung in die Geophysik I, 2; Geophysikalisches Seminar, 2. — **Kassner:** Verdunstung und Niederschläge als Grundlage von Wasserwirtschaft und Wasserbau, 1; Das Wetter in der Technik, 1. — **Korn:** Die Telegraphengleichung, 2; Bildtelegraphie, 1. — **Leithäuser:** Eigenschaften und Konstruktion der Röhrensender, 1; Praktische Übungen in der Hochfrequenztechnik für Fortgeschrittene, nach Vereinbarung. — **Luyken:** Erdmagnetismus, nach Vereinbarung. — **Engl:** Strahlungsmessung, 1; Registrierung und Analyse veränderlicher elektrischer Vorgänge, 1; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Pirani:** Einführung in die theoretische Behandlung chemischer und physikalischer Probleme mit besonderer Berücksichtigung graphischer Methoden II, 1. — **Gehlhoff:** Physikalische Grundlagen der Lichttechnik, 2. — **Weidert:** Geometrische Optik, 2; Seminar für Optisches Rechnen, 4; Optische Instrumentenkunde, 3; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente, 3. — **Seegert:** Handfernrohre und bildaufrichtende Prismensysteme, 1; Entwicklung, Methoden und Ergebnisse der modernen Spektroskopie, 1. —

Universität Bern. Greinacher: Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Gruner), nach Vereinbarung, *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage, Vollpraktikum, tägl. — **Gruner:** Optik, 4; Molekulare Wärmetheorie, 3; Einleitung in die theoretische Physik, 1; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Koestler:** Grundlagen der Wechselstromtheorie, 2; Die Methode der virtuellen Verrückungen in der Statik, 1—2; Anwendung der Mathematik auf Biologie, 1—2; Anwendung der Mathematik auf Physik, Chemie und Biologie, Statistische Methoden: Beobachtungsfehler, 1—2. —

Universität Bonn. Konen: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, 3, Wärme, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 9, für Fortgeschrittene, tägl.; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Pflüger, Grebe, und Mecke), 2. — **Pflüger:** Theorie der Elektrizität, 5. — **N. N.:** Angewandte Elektrizitätslehre, mit Übungen, 2; Physikalische Technologie, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Mecke), 3. — **Grebe:** Einführung in die theoretische Physik: Mechanik, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Mecke:** Theorie der Wärme II: Kinetische Gastheorie, Wärmestrahlung, 2; Ausgewählte Kapitel der Spektroskopie, 1; Einführung in das Physikalische Praktikum, 1. —

Technische Hochschule Braunschweig. Diesselhorst: Experimentalphysik I: Elektrizität und Magnetismus, 4; Einführung in die Theorie der Elektrizität, 3; Physikalisches Praktikum I und II; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 *g*. — **Bergwitz:** Elektrische Leitung in Gasen, mit Versuchen, 2; Elektronisch-radiologisches Praktikum, 1 Nachmittag. —

Universität Breslau. Schaefer: Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, Atomphysik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Senftleben und Bergmann), 3 oder 6, für Fortgeschrittene (mit Steubing, Senftleben und Bergmann), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Reiche, Steubing und Waetzmann), 2 *g*. — **Reiche:** Statistische Mechanik und Quantentheorie, 5, Seminar, 1 *g*; Besprechung neuerer quantenmechanischer Arbeiten, nach Vereinbarung, *g*. — **Steubing:** Physikalische Meßmethoden und Meßtechnik, 1; Meteorologie, 1; Handfertigkeitspraktikum, 2; Photographische Übungen für Fortgeschrittene, 3. — **Jüttner:** Allgemeine Relativitätstheorie, 2. — **Bergmann:** Schwingungsprobleme in der Physik, mit Demonstrationen, 2; Hochfrequenzpraktikum, 3. — **Senftleben:** Thermodynamik, 4. —

Technische Hochschule Breslau. Waetzmann: Experimentalphysik I, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3; Physikalisches Zwischenpraktikum, 6; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar, nach Vereinbarung. — **N. N.:** Aerostatik, nach Vereinbarung; Das Verkehrsluftschiff, nach Vereinbarung. — **Noether:** Höhere Mathematik I: Differential- und Integralrechnung, 2; Mathematisch-Physikalisches Seminar: Differential- und Integralgleichungen der mathematischen Physik, 2; Theoretische Physik I: a) Mechanische Prinzipien, b) Elektro- und Magnetstatik, nach Vereinbarung. —

Technische Hochschule Brünn. Lohr: Allgemeine und technische Physik: Elektromagnetische Erscheinungen und Optik, $3\frac{1}{2}$; Technische Physik II, 3; Physikalisches Praktikum, 4 und 3. — **Schoklitsch:** Meteorologie und Klimatologie, 3. —

Bergakademie Clausthal. Valentiner: Experimentalphysik I: Mechanik starrer, flüssiger, gasförmiger Körper, Wellenlehre, Elektrizität und Magnetismus, 4; Physikalisches Praktikum, 3; Physikalische Grundlagen der Wärmetechnik: Technische Wärmelehre, 2; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Rössiger:** Meßmethoden der angewandten Geophysik, 1; Geophysikalisches Praktikum, 2. —

Technische Hochschule Danzig. Ramsauer: Experimentalphysik I, 5; Kleines physikalisches Praktikum I und II (mit Wolf), $3\frac{3}{4}$; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Bartels), nach Vereinbarung, halbtägig, II, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Bartels), 1 *g*. — **Bartels:** Atomphysik, 4, Übungen, 2 *g*. — **Kalähne:** Einführung in die Radio- und Elektrophysik, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1; Röntgenstrahlen und ihre Anwendungen, 1; Übungen in Photographie und Reproduktionsverfahren I, für Anfänger, 3, II, für Fortgeschrittene, tägl.; Großes radio- und photophysikalisches Praktikum, tägl.; Radiopraktikum I und II, 4. — **Koschmieder:** Allgemeine Meteorologie, 2; Meteorologisches Kolloquium, 2 *g*. — **Wolf:** Demonstrationspraktikum (mit Buchwald), 8; Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Handfertigkeitspraktikum für technische Physiker, 4. —

Technische Hochschule Darmstadt. Rau: Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Mechanik der

festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Schwingungslehre, einschließlich Akustik, Geometrische Optik, Farbenlehre, Wellenlehre des Lichtes, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 4 halbe Tage; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*. — **Zeissig:** Experimentalphysik: Magnetismus, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Optik, 3; Physikalische Meßkunde und Apparatebau, 2; Ausgewählte Kapitel aus der technischen Physik, 1—2; Kolloquium in technischer Physik (mit Reutlinger), 1; Arbeiten aus der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Baerwald:** Theorie der Wärme I, 3. — **Knipping:** Physikalisches Seminar für Fortgeschrittene (mit Baerwald), 2 *g*; Röntgenstrahlen, 2, Übungen, 1, Praktikum, 3. — **Georgii:** Spezielle Flugmeteorologie, 2; Ausgewählte Kapitel aus der Physik der freien Atmosphäre, 1; Aerologie, 2; Meteorologisch-flugwissenschaftliches Kolloquium, 2; Meteorologisch-aerologisches Praktikum, Meßflüge, 3. —

Technische Hochschule Dresden. **Dember:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Optik, 5, für Bauingenieure, 4; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, einschließlich Laboratoriumstechnik, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Toepler und Wiarda), 1 *g*. — **Toepler:** Theoretische Physik: Optik, 3, Übungen, 1; Elektrizitätsdurchgang durch Gase, einschließlich Blitzbildung, 2; Größere physikalische Arbeiten, ganztägig; Hochspannungspraktikum, ausgewählte Aufgaben für Fortgeschrittene, 6; Kolloquium über Strahlenforschung (mit Wiedmann und Saupe), 1 *g*. — **Wiarda:** Theorie der Integralgleichungen, 3; Elektromagnetische Lichttheorie, 2. — **Wiedmann:** Röntgenstrahlen und ihre technische Verwendung, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3; Selbständige Arbeiten, ganztägig. — **Alt:** Ausgewählte geophysikalische Probleme, 1. — **Luther:** Photographie, 2; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 4, 8 und 12; Selbständige Arbeiten, 2, 4, ganz- und halbtägig; Physikalisch- und anorganisch-chemisches Kolloquium (mit Foerster, Lottermoser und Müller), 1 *g*. — **Goldberg:** Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik, 1 *g*. — **Klughardt:** Die Berechnung optischer Systeme II, mit Übungen, 2; Die Strahlengänge in den optischen Instrumenten, 1. —

Universität Erlangen. **Gudden:** Experimentalphysik II, 5; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger, Rump und Kohl), 1 *g*; Übungen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 20; Übungen zu physikalischen Vorführungen, 5 *g*; Physikalisches Seminar (mit Kohl), 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger:** Theoretische Physik: Mechanik, 4, Übungen, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten, 40. — **Rump:** Physik der Röntgenstrahlen, 1 *g*; Übungen im Messen der Röntgenstrahlen, 2 *g*; Einführung in die Tiefenbehandlung mit Röntgenstrahlen (mit Wintz), 1 *g*. — **Kohl:** Experimentalphysik IV, 2. —

Universität Frankfurt a. M. **Wachsmuth:** Experimentalphysik II: Optik und Elektrizität, 5; Elektrizitätsleitung in Gasen II, 1; Repetitorium der Experimentalphysik I, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung, Meissner), 14tägig, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 5, für Fortgeschrittene, tägl.; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit Meissner), tägl. — **Meissner:** Höhere Experimentalphysik IV: Atomtheorie, 3; Einführung in die Astrophysik II, 2; Wesen und Bau der Fixsterne, 1; Astrophysikalisches Praktikum, 4; Astronomisches Praktikum, 4; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Astrophysik, tägl. — **N. N.:** Orts- und Zeitbestimmung: Sphärische Astronomie, 2. — **Mauz:** Elektrische Meßmethoden, 2. — **Seddig:** Die optischen Verfahren für die Zwecke des Chemikers, 1; Photographisches Praktikum, 4 oder 8; Leitung selbständiger Arbeiten aus dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie, tägl. — **Madelung:** Elektrodynamik, 4, Übungen, 1; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Lanczos:** Statistische Mechanik, 2. — **Déguisne:** Der elektrische Gleichstrom, 3; Die elektrische Gleichstrommaschine, 1; Kleines elektrotechnisches Praktikum, 3 oder 6; Großes elektrotechnisches Praktikum, 6 halbe Tage; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über angewandte Physik (mit Dessauer), 1. — **Dessauer:** Einführung in die medizinische Physik I; Grundlagen, Mechanik, Wärmelehre, $1^1/_2$; Physikalische Dosimetrie der Röntgenstrahlen, 1; Kolloquium für medizinische Physik: Lektüre und Besprechung neuerer Arbeiten und Probleme, 2; Wissenschaftliche Arbeiten für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig. — **Bestelmeyer:** Magnetismus, 1. — **Gramberg:** Maschinenkunde, 2. — **Linke:** Repetitorium der theoretischen Meteorologie, 2; Aeronautische Meteorologie, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium (mit Gutenberg und Stüve), 2. — **Gutenberg:** Erdbebenkunde, 1. — **Stüve:** Allgemeine Klimatologie, 2; Synoptische Übungen, 2. —

Bergakademie Freiberg. **Brion:** Elektrotechnik, 3; Elektrotechnisches Praktikum, 2; Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 2; Physikalisches Repetitorium, 1; Elektrotechnisches Kolloquium, nach Vereinbarung. — **Aeckerlein:** Elektronik und Radioaktivität, 1, Praktikum, 3. — **Papperitz:** Aktuelle Probleme der mathematischen Physik, 1. —

Universität Freiburg i. Br. **Mie:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5, Mathematische Ergänzungen, 2; Physikalische Übungen, 6, für Fortgeschrittene (mit Kast), halbtägig; Kleines physikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, ganztägig; Physikalisches und physikalisch-chemisches Kolloquium (mit v. Hevesy), 2 *g*. — **Kast:** Experimentalphysik IIIa: Optik aller Wellenlängen, 2. — **Koenigsberger:** Relativitätstheorie mit Übungen, 2; Kinetische Gastheorie, 1; Theorie der Strömung: Kugel-Zylinderfunktionen, mit Übungen, 3 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Cohn:** Das elektromagnetische Feld, 4. — **Hammer:** Elektrizität in Gasen, 1. — **Lyon:** Drahtlose Telegraphie, 1. — **v. Hevesy:** Physikalische Chemie II: Elektrochemie, 2; Radioaktivität, 1; Physikalisch-chemische Übungen, ganztägig, für Chemiker, halbtägig und 5; Selbständige Arbeiten, ganztägig; Kolloquium über neuere chemische Arbeiten für Vorgerücktere (mit Staudinger), 1 *g*. —

Universität Freiburg (Schweiz). **Joye:** Experimentalphysik, 5, Ergänzungen, 2; Mathematische Physik: Optik, 2; Repetitorium, 1; Praktische physikalische Übungen, 4; Physikalisches Laboratorium für Anfänger, 12, für Fortgeschrittene und Untersuchungsarbeiten, tägl. außer Montag. —

Universität Gießen. **König:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 5; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6 und 3; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Übun-

gen in Demonstrationsversuchen und Behandlung einfacher theoretischer Hausaufgaben (mit Cermak), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Jaffé und Cermak), 14tägig, 2. — **Jaffé:** Optik und Elektronentheorie, 4; Einführung in die spezielle Relativitätstheorie, 1; Übungen zur theoretischen Physik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Cermak:** Höhere Experimentalphysik: Interferenz und Polarisation, 1; Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Uller:** Einführung in die Fluglehre, 1; Einführung in die Technische Fertigkeitslehre, 1; Einführung in die Gleich- und Wechselstromtechnik, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Lihotzky:** Photographische Optik, 1; Optische Grundlagen der Mikroskopie und Mikrophotographie, 1. — **Fromme:** Allgemeine Meteorologie und Klimatologie, 2; Einleitung in die Ausgleichungsrechnung und die höhere Geodäsie, 2. —

Universität Göttingen. Franck: Physikalisches Praktikum, 7 und 4; Physikalisches Seminar (mit Born), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Born, Pohl und Reich), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Born:** Optik, 4, Übungen, 1; Seminar über Struktur der Materie (mit Hilbert), 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. *g*. — **Pohl:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Hertz:** Einführung in die theoretische Physik, 4, Übungen, 1. — **Schuler:** Die Relativitätstheorie von Einstein, 1 *g*. — **Nadai:** Mechanik der Kontinua: Elastizitäts- und Festigkeitslehre, mit Übungen, 4; Mechanikpraktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Elastizität und Festigkeit: Werkstoffuntersuchung, tägl. — **Oldenberg:** Experimentelle Grundlagen der kinetischen Gastheorie, 1. — **Frl. Sponer:** Experimentelle Grundlagen der Quantentheorie, 1. — **Sommer:** Bandenspektra und Molekülbau, 1. — **Cario:** Optische Instrumente, insbesondere spektroskopische Instrumente, 1. — **Reich:** Angewandte Elektrizität I, mit Experimenten, 2, Seminar, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Elektrophysikalisches Praktikum, 3. — **Prandtl:** Aeromechanik und Luftfahrt, 4; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik, einschließlich Hydrodynamik und Aerodynamik (mit Betz, Nadai und Schuler), 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Betz:** Aerodynamische Messungen, mit Übungen, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Aerodynamik, tägl. —

Universität Graz. Benndorf: Experimentalphysik: Einführung in die Physik, 3; Physikalisches Rechnen, 2; Physikalische Übungen für Anfänger I (mit Rumpf), 6, II, 9; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. außer Sonnabend, *g*; Besprechung physikalischer Fragen (mit Radaković und Hess), 2 *g*. — **Hess:** Experimentalphysik I, 5; Physikalische Besprechungen, mit Experimenten, 1 *g*. — **Rumpf:** Einführung in die Elektrotechnik, 2. — **Rosenberg:** Methodik des Unterrichtes in der Physik, 1; Übungen in der Anstellung physikalischer Schulversuche, 2. — **Radaković:** Elektrizität, 5; Seminar für theoretische Physik, 2 *g*. — **Brell:** Vektorenrechnung mit Übungen, 3. — **Hillebrand:** Astromechanik (Fortsetzung), 3; Der Bau des Fixsternsystems, 2. — **Wegener:** Die Theorie der Kontinentverschiebung, 2; Die Erforschung der höheren Luftschichten: Aerologie, 2; Meteorologisch-geophysikalische Besprechungen, 1. —

Technische Hochschule Graz. Kohlrausch: Physik I: Optik, 5, II: Wärmelehre, 5. — **Kremann:** Physikalische Chemie, 5; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im physikalisch-chemischen Laboratorium, für Vorgeschrittene. — **Müller:** Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im physikalisch-chemischen Laboratorium, für Vorgeschrittene. —

Universität Greifswald. Krüger: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Physikalisches Praktikum, 6 und 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium) (mit Seeliger), 1½ *g*. — **Seeliger:** Mechanik der festen und flüssigen Körper, 4, Übungen und Ergänzungen, 14tägig, 2; Seminar für Fortgeschrittene: Theorie der Phasengrenzflächen (mit Jung), 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen, tägl. — **Jung:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, mit Übungen, 3. — **Reinkober:** Ausgewählte Kapitel aus der experimentellen Optik, 1; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3; Einführung in das physikalische Praktikum: Maßeinheiten und Meßmethoden, 1 *g*. — **Mierdel:** Atomtheorie, 1. —

Universität Halle. Hoffmann: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum, 6, für Mediziner, 3, für Landwirte und Pharmazeuten, 2; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Hanle), tägl. — **Smekal:** Theoretische Physik II: Elektrizität und Magnetismus, 4; Technisch-physikalisches Praktikum, 6; Technisch-physikalische Arbeiten, tägl. — **Hanle:** Höhere Experimentalphysik: Kathodenstrahlen, Kanalstrahlen, Elektrizitätsleitung in Gasen und Metallen, 2; Kernphysik: Radioaktivität, Isotope, Atomzertrümmerung, 1; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 6; Physikalisches Proseminar, 2 *g*. — **Bernstein:** Industrie und Technik in der Gegenwart (Fortsetzung), 2 *g*. —

Universität Hamburg. Koch: Experimentalphysik II: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalisches Praktikum (mit Goos, L. Müller und Minkowski), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Lenz, Möller und Stern), 2 *g*. — **Lenz:** Theoretische Optik, 3, Übungen, 1; Theoretisch-physikalisches Vortragsseminar (mit O. Stern und Jordan), 2 *g*. — **Gordon:** Quantentheorie, 2. — **Jordan:** Spezielle Relativitätstheorie, 1. — **Minkowski:** Kathoden- und Kanalstrahlen, 2. — **Goos:** Die optischen Instrumente, 1. — **Estermann:** Physikalisches Proseminar (mit Jordan und Minkowski), 2 *g*. — **L. Müller:** Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. — **Möller:** Elektronik und ihre technischen Anwendungen, mit Versuchen, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten Fortgeschrittener, tägl.; Maschinenlehre I: Wärmekraftmaschinen, 1. — **Schott:** Geophysikalisches Kolloquium (mit Tams und Kuhlbrodt), 14tägig, 1½ *g*; Physische Meereskunde II, 2. — **Tams:** Die Konstitution des Erdkörpers, 2; Seismische Übungen, 2. — **Jensen:** Die Hypothesen über die Beschaffenheit der höheren Atmosphärenschichten, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Himmelsphotometrie, 1; Kosmophysikalisches Kolloquium, 14tägig, 2. —

Technische Hochschule Hannover. Precht: Experimentalphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 4 und 6; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, ganz- und halbtägig; Physikalisches Kolloquium (mit Herweg), 2. — **Seilkopf:** Allgemeine Meteorologie und Aerologie, 2. — **Herweg:** Elektromagnetische Lichttheorie und Optik, 2,

Übungen, 1; Drahtlose Telegraphie und Tephonie I, 2; Hochfrequenzpraktikum, 3, für Fortgeschrittene, 6, halb- und ganztägig. —

Universität Heidelberg. Lenard: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Becker und Schmidt), 6; Physikalisches Seminar und theoretisch-physikalische Übungen (mit Becker), 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten im Physikalischen und Radiologischen Institut (mit Becker und Schmidt), tägl. außer Sonnabend. — **Becker:** Theoretische Mechanik, 4. — **Schmidt:** Radiologie; Korpuskularstrahlen, 2. — **Rasch:** Fernübertragung elektrischer Energie, 1. — **Strecker:** Einführung in die technische Physik, 1. — **Peppler:** Allgemeine und physikalische Meteorologie I, 2; Meteorologische Übungen, 2. —

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim. Wigand: Experimentalphysik, einschließlich Meteorologie und Klimatologie I, 4; Physikalische Übungen, 2; Physikalische und meteorologische Arbeiten für Vorgeschrittene, nach Vereinbarung, *g*. —

Universität Innsbruck. Lerch: Experimentalphysik I, 5; Physikalisches Praktikum, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*. — **March:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 5, Seminarübungen, 2 *g*. — **Sonvico:** Einführung in die Starkstromtechnik, 2 *g*. — **Scheller:** Astrophysik I, 4; Photographisch-photometrische Meßmethoden, 1. — **Wagner:** Klimatologie, 3; Ozeanographie 2; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, 10 *g*. — **Oberguggenberger:** Theorie der Finsternisse und Bedeckungen, 1; Übungen für Fortgeschrittene. —

Universität Jena. Wien: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum, 6, 4, 3, für Fortgeschrittene (mit Joos), 9; Leitung physikalischer Spezialaufgaben (mit Auerbach, Straubel, Joos), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Esau, Joos und Jentzsch), 2 *g*. — **N. N.:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Wärme, Optik, 2 Tage. — **Auerbach:** Einführung in die theoretische Physik: Begriffe, Prinzipe, Methoden, 3. — **Joos:** Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Stoffe, 3; Elektro- und Magnetooptik, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar: a) Übungen zur Mechanik, 1, b) Vortragsseminar für höhere Semester, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Bauersfeld:** Flugmechanik, 1. — **Esau:** Gleichstromtechnik, 3; Kraftmaschinen für Landwirte, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Großes technisch-physikalisches Praktikum, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, *g*. — **Jentzsch:** Wellenoptik, 2; Einführung in die Theorie des Mikroskops, mit Übungen, 2; Gebrauch des Polarisationsmikroskops bei chemischen und biologischen Untersuchungen, 1½; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl. — **Siedentopf:** Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie, mit Übungen, 1. — **Hecker:** Geophysikalisches Praktikum (mit Meisser), nach Vereinbarung, *g*. — **Meisser:** Einführung in die angewandte Geophysik. —

Technische Hochschule Karlsruhe. Gaede: Physik I A, 2, II A, 2; Physikalisches Laboratorium, 6; Optisches Laboratorium für Vorgeschrittene (mit Riede), 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Albert:** Physikalische Meteorologie II, 2; Klimatologie unter besonderer Berücksichtigung des Strahlenklimas, 2; Meteorologische Übungen I, 4, II, 4. — **Brüderlink:** Theorie der elektromagnetischen Störungen, 4. — **Riede:** Technische Optik B: Wellen- und Strahlungslehre, 2. — **N. N.:** Theoretische Physik II, 2. — **Scheel:** Die Elektronenröhre, 1. —

Universität Kiel. Geiger: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Besprechung neuerer physikalischer Fragen, für Doktoranden, 1 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Zahn), 4, für Vorgeschrittene, 8; Forschungsarbeiten (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel und Zahn), 1½ *g*. — **Zahn:** Ergänzungen zur Experimentalphysik: Vorführung und Besprechung ausgewählter Versuche, 2. — **Kossel:** Optik und Theorie der Wärmestrahlung, 4. Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der theoretischen Physik, für Vorgeschrittene, 1 *g*. — **Martienssen:** Kreiseltheorie und ihre praktischen Anwendungen, 2. — **Schmidt:** Anleitung zu physikalischen Schülerübungen, 4. —

Universität Köln. Rinkel: Experimentalphysik II: Elektrizität, Wärme, 4; Kleines physikalisches Praktikum, 7; Großes physikalisches Praktikum, 28; Seminar, 1. — **Försterling:** Mechanik, 4; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Kolloquium über neuere physikalische Arbeiten (mit Rukop), 2. — **Malsch:** Ausgewählte Kapitel aus der Mechanik, 2. — **Rukop:** Technische Elektrizitätslehre I: Grundlagen, Maschinen, Transformatoren, 4, Seminar, 1; Experimentelle Untersuchungen für Fortgeschrittene, tägl.; Bildtelegraphie und Fernsehen, 1 *g*. — **Wever:** Thermodynamik heterogener Systeme, 1; Physik des technischen Eisens, 1. —

Universität Königsberg. Kaufmann: Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, 4; Physikalisches Praktikum (mit Gans), 6 und 3; Physikalisches Kolloquium (mit Gans), 14tägig, 2 *g*; Physikalisches Proseminar (mit Gans und Kretschmann), 14tägig, 2 *g*. — **Gans:** Theorie des Lichts, mit Demonstrationen und Übungen, 5; Selbständige physikalische Arbeiten, für Fortgeschrittene, ganztägig. **Kretschmann:** Einführung in die Einsteinsche Relativitätstheorie, 2; Kinetische Gastheorie, 2. — **Steinke:** Experimentalphysik II: Elektrizität, 2, Übungen und Praktikum, 2; Radioaktivität, 2. — **Errulat:** Einführung in die Meteorologie I, 2; Physikalische Methoden zur Auffindung wirtschaftlich wichtiger Rohstoffe im Bergbau, 1; Besprechung geophysikalischer und meteorologischer Arbeiten, 14tägig, 2 *g*. —

Universität Leipzig. Debye: Experimentalphysik II: Licht, Magnetismus, Elektrizität, 5; Höhere Physik, experimentelle und mathematische Ergänzungen zur allgemeinen Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum (mit Möbius und Kämpf), 9, für Fortgeschrittene (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), 9; Selbständige physikalische Arbeiten (mit Marx, Schiller, Karolus, Möbius und Kämpf), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Heisenberg), 1½ *g*. — **Heisenberg:** Thermodynamik und kinetische Gastheorie, 4. Übungen, 1 *g*; Seminar über die Struktur der Materie (mit N. N.), 2 *g*; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten (mit N. N. und H. Schmidt), tägl. — **N. N.:** Allgemeine Relativitätstheorie, 2; Mathematische Hilfsmittel der modernen Physik: Kugel- und Zylinderfunktionen, 2. — **Marx:** Kathodenstrahlen und Röntgenstrahlen in Physik und Technik, mit Experimenten, 2; Radiologisches Praktikum, 2. — **Schiller:** Technische Mechanik starrer Körper, 2. — **Karolus:** Elektrotechnik I: Gleichstrom, 2, Praktikum, 3. — **Möbius:** Elektronen,

Atome, Moleküle, 2. — **Kämpf:** Physikalische Grundlagen der Strahlentherapie, 2. — **H. Schmidt:** Elastizitätstheorie, 2; Graphische Statik, 2. — **Weickmann:** Allgemeine Meteorologie I: Klima und Witterungskunde, 2 *g*; Neuere Arbeiten (seit Margules) über die Dynamik der Atmosphäre, 2; Arbeiten im Geophysikalischen Institut, tägl. *g*; Geophysikalisches Praktikum, 3; Geophysikalisches Kolloquium, 2 *g*. —

Universität Marburg. **Grüneisen:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 5; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Schulze und Tomaschek), tägl., für Anfänger (mit Tomaschek), 6, für Mediziner (mit Tomaschek), 3. — **Schulze:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 5; Kinetische Gastheorie, 2; Theoretisch-Physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Tomaschek:** Die experimentellen Grundlagen der Relativitätstheorie, 1. — **Berek:** Dunkelfeld- und Ultramikroskopie, mit Demonstrationen, 1; Überblick über die Hilfsmittel zur Berechnung optischer Systeme, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten: Abbildungstheorie und angewandte Optik, nach Vereinbarung, *g*. —

Universität München. **Rüchardt:** Experimentalphysik II: (Elektrizität, Magnetismus, Optik), 5; Übungen für Fortgeschrittene, ganztägig, (mit Kirchner); Anleitung zu selbständigen Arbeiten, täglich, (mit Kirchner). — **Ott:** Thermodynamik und statistische Gastheorie, 4; Übungen zur Thermodynamik, 2 *g*; Seminar 2 *g* (mit Laporte). Vektorrechnung und Einführung in die theoretische Physik, 3; Ausgewählte Kapitel aus der Gittertheorie, 2. — **Graetz:** Einleitung in die theoretische Physik I, 4; Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4; Übungen, 1. — **Kirchner:** Höhere Experimentalphysik V, 2; Physikalische Übungen, 4 oder 8. — **Laporte:** Ausgewählte Fragen der Spektroskopie, 2. —

Technische Hochschule München. **Zenneck:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, 6; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff), ganztägig. — **Fischer:** Grundzüge der Physik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 3; Elektron- und Atombau, mit Versuchen, 2; Praktisch-physikalische Übungen, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Emden:** Grundzüge der Relativitätstheorie, 2; Meteorologie und Klimatologie, 2. — **v. Angerer:** Elektron und Atom, 1. — **Kulenkampff:** Röntgenstrahlen, 2. — **Kühl:** Einführung in die Theorie der wichtigsten optischen Instrumente, 2. — **Dieckmann:** Drahtlose Telegraphie und Telephonie, 3, Übungen, 1; Technische Hilfsmittel zur Luftnavigation, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiet der angewandten Physik, halb- oder ganztägig. — **Huber:** Meteorologie des Luftverkehrs, 1; Die Niederschlagsverhältnisse Deutschlands, 1. — **Knoblauch:** Anwendungen der Thermodynamik auf physikalisch-chemische Erscheinungen, 2; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, nach Vereinbarung. — **Reiher:** Einführung in die Gesetze der Wärmeübertragung, 2; Beleuchtungstechnik, 14tägig, 4, Praktikum, 2; Grundzüge des Wärme- und Schallschutzes, der Beleuchtung, Heizung und Lüftung, 2, Übungen, 1. —

Universität Münster. **Schmidt:** Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Szivessy), 3 oder 6, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Seminar (mit Szivessy und Durau), 14tägig, 2 *g*. — **Kratzer:** Elektrodynamik, 4, Übungen, 2 *g*; Relativitätstheorie, 3; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. — **Szivessy:** Neuere Thermodynamik, 1. — **Siemens:** Elektrotechnik, mit Vorführungen und Lichtbädern, 2 *g*. — **Durau:** Ausgewählte Kapitel aus der neueren Physik, 1. —

Technische Hochschule Prag. **Tuma:** Physik: Reine Mechanik, 5; Technische Physik, 3; Physikalisches Praktikum, 3 und 6. — **Lichtenecker:** Ausgewählte Kapitel der Physik, 2. — **N. N.:** Physik, 3. — **Koerner:** Wärmelehre der Gase, 2. —

Universität Prag. **Rausch-Traubenberg:** Experimentalphysik I, 5; Einführung in die Physik, 5; Physikalisches Praktikum I, 3 *g* für Mediziner, 3; Physikalisches Kolloquium (mit Frank und Fürth), 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Frank:** Elektromagnetische Strahlung, nach der klassischen Elektrodynamik, 3; Wellenmechanik, 2; Seminar für theoretische Physik, 2. — **Fürth:** Einführung in die theoretische Physik III: Thermodynamik, kinetische Theorie der Materie, 5; Übungen über theoretische Physik, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten für Vorgeschrittene, ganztägig, *g*. — **Spitaler:** Allgemeine Meteorologie, 4; Das solare Klima, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, *g*. — **Pollak:** Allgemeine Klimatologie, 2; Theoretische Meteorologie I: Statik und Kinomatik, 2. —

Universität Rostock. **Füchtbauer:** Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, 4; Physikalische Übungen, 8; Wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar: Kolloquium (mit Hund), 14tägig, 1½ *g*. — **Hund:** Theoretische Physik II: Elektrizität und Magnetismus, 4, Übungen, 2; Theorie der Kristallgitter, 2. — **Falckenberg:** Allgemeine Meteorologie, 1; Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, tägl. —

Technische Hochschule Stuttgart. **Regener:** Physik I: Experimentalmechanik, einschließlich Akustik, 3, III: Elektrizität I, 3; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 12, für Fortgeschrittenere, 12; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Ewald), 1½. — **Braunbek:** Physikalische Messungen, zur Einführung in das physikalische Praktikum, 2; Lichttechnik, 1. — **Ewald:** Theoretische Physik I: Mechanik, 4, Übungen, 2; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen Physik, nach Vereinbarung; Seminar über Atomphysik (mit Fues), 1—2. — **Fues:** Atomphysik: Kinetische Theorie der Gase, 1; Einführung in die mathematische Behandlung der Physik, 2. — **Glocker:** Röntgentechnik, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene, 3; Übungen zur Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium, ganztägig. — **Wigand:** Meteorologie, 2; Geophysikalisch-meteorologisches Kolloquium (mit Kleinschmidt), 14tägig, 2 *g*. —

Universität Tübingen. **Gerlach:** Experimentalphysik: Elektrizität, Magnetismus, Wärme, 5; Ausgewählte Kapitel aus der Physik der Röntgen-

strahlen, 1; Physikalische Übungen für Anfänger, 4, für Mediziner, 3, für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Untersuchungen (mit Back und Schütz), ganztägig: Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Back:** Ausgewählte Fragen der Spektroskopie II, 1. — **Schütz:** Mathematische und physikalische Ergänzungen zum Praktikum, 1. — **Landé:** Theoretische Wärmelehre, 4; Statistische Mechanik, 1. —

Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan. Frank: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität I, 4; Angewandte Physik I, 3; Physikalische Übungen für Landwirte, 2, für Fortgeschrittene, 4; Übungen in Hochfrequenztechnik: Radiotechnik, 1; Witterungskunde, 1.

Universität Wien. Jäger: Elektrizität, 5; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*; Besprechung neuerer Arbeiten, 1 *g*. — **Meyer:** Radioaktivität, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitute, tägl. *g*. — **Ehrenhaft:** Experimentalphysik, 5, Theoretische Ergänzungen, 1 *g*, Demonstrationsergänzungen, 1 *g*; Seminar, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Schweidler:** Experimentalphysik, 5, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Atmosphärische Elektrizität (Fortsetzung), 1 *g*; Mittelschulexperimentierpraktikum, 6; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g*. — **Thirring:** Theoretische Mechanik, 5; Seminar für theoretische Physik, 1 *g*; Proseminar, 1 *g*. — **Hascheck:** Physikalisches Praktikum, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 12; Farbenlehre, 2. — **Kottler:** Optik, 5. — **Przibam:** Experimentelle Atomistik, 3. — **Haas:** Neuere Probleme der Atomtheorie, 1. — **Smekal:** Partielle Differentialgleichungen der Physik I, 3; Physikalisches Praktikum, 6; Kristallphysikalische Elektronentheorie der Metalle, 2. — **Lampa:** Physik, 2. — **Flamm:** Allgemeine Relativitätstheorie, 1. — **Konstantinowsky:** Die Physik des Starkstromkabels, 1. — **Kirsch:** Einführung in wissenschaftliche Arbeiten, 4; Atomzertrümmerung, 2. — **Stetter:** Elektrische Entladungen in Gasen, 1. — **Exner:** Allgemeine Meteorologie, 3; Besprechung neuerer Arbeiten aus Meteorologie und Geophysik (mit Conrad), 2 *g*. — **Conrad:** Allgemeine Klimatologie I, 2. —

Technische Hochschule Wien. Mache: Physik: Optik, Wärmelehre, 2; Elektrizität und Magnetismus, 3; Physikalisches Praktikum II, 30. — **Flamm:** Physik: Physikalische Optik, 2; Geometrische Optik, 2; Allgemeine Relativitätstheorie, 1. — **Aigner:** Physik, 3 und 2; Elektrische Meßinstrumente, 2. — **Smekal:** Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Kristallphysik II: Elektronentheorie der Metalle, 2. — **v. Hofe:** Photographische Optik und andere optische Instrumente, 2. — **Bauer:** Quantentheorie der optischen Spektren, 2; Grundzüge der Wellenmechanik, 1. — **Schmidt:** Wetter- und Klimalehre für Ingenieure, 1½. —

Universität Würzburg. Harms: Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 4; Physikalisches Praktikum, 6, für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, täglich. — **N. N.:** Theoretische Physik: Hydrodynamik, kinetische Gastheorie, 4, Übungen dazu, 1 *g*. —

Universität Zürich. Meyer: Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Ergänzungen, 1, Seminar (mit Bär), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3½, für Vorgerücktere, halbtägig; Physikalisches Praktikum: Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl. — **Wentzel:** Theorie des Lichtes, 4, Übung, 1; Proseminar für theoretische Physik, 1, Seminar, 2 *g*. — **Ratnowsky:** Quantentheorie, 2. — **Bär:** Übungen im Demonstrieren von Schulexperimenten, 2; Radiologisches Praktikum, 4. —

Technische Hochschule Zürich. Scherrer: Physik I, 4, Repetitorium, 1; Probleme der Elektrizitätsleitung in Gasen, flüssigen und festen Körpern, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Tank), 4 und 8, für Vorgerücktere, 4, 8, 12 und 24; Physikalisches Kolloquium (mit Pauli und Tank), 2; Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, 8, 12 und 24. — **Pauli:** Optik und Elektronentheorie, 3, Übungen, 1; Struktur der Materie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in theoretischer Physik, 12 und 24. — **Tank:** Experimentalphysik II, 4, Repetitorium, 1; Drahtlose Telegraphie, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24. — **Ackeret:** Aerodynamik, 2. — **Andronescu:** Grundzüge der theoretischen Elektrotechnik, 2. — **Brunner:** Allgemeine Astronomie, 3, Übungen, 2; Einführung in die Astrophysik, 2. — **Dällenbach:** Elektrizitätsdurchgang in verdünnten Gasen, 2 *g*. — **Heinemann:** Geschichte der Technik I: Elektrizität, 1 *g*; Geschichte der Optik und ihres Einflusses auf die moderne Weltanschauung, 1 *g*. — **Rüst:** Photographie I, 2; Photographisches Praktikum, 2; Kinematographie, 1. —

Berichtigung

zu der Arbeit „Über die Struktur der Atome" von F. J. Wisniewski. Diese Zeitschr. **29**, 716–721.

In dieser Arbeit an vielen Stellen durch ein Versehen bei der Korrektur in den Formeln als Index statt eines (großen) K ein (kleines) k stehen geblieben. Es muß also überall, z. B. bei den Intensitätswerten I, heißen: I_K statt I_k.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Ludwig Ebert für Physik.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. L. Ebert zum a. o. Professor für Physikalische Chemie an der Universität Würzburg, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Friedrich Adolf Willers zum ord. Professor für Mathematik und darstellende Geometrie an der Bergakademie Freiberg i. S.

Gestorben: Der a. o. Professor der Chemie an der Universität Kiel Dr. Gerhard Preuner, der Assistent am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin Dr. Gottfried Ramsauer, der ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Graz Dr. Victor Cordier von Löwenhaupt.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig